

Dissertation

Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Ammoniak- aufbereitung aus AdBlue[®] unter besonderer Berücksichtigung der Tropfen/Abgas- und Tropfen/Wandinteraktion

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Bernhard Geringer

Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik, E 315

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Dipl.-Ing. Lukas Möltner

Matrikelnummer: 0828022

Erzherzog-Eugen-Strasse 15,

A-6020 Innsbruck

Innsbruck, 14. Jänner 2014

Diese Dissertation haben begutachtet:

.....

Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als Projektassistent am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik an der Technischen Universität Wien im Zuge von Forschungsprojekten mit der Daimler AG.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. techn. Dipl.-Ing. Bernhard Geringer für die Betreuung dieser Arbeit und die Möglichkeit, mich über den gesamten Zeitraum meiner Tätigkeit der in dieser Dissertation behandelten Thematik zu widmen. Ich möchte ihm auch ganz besonders für seinen persönlichen Einsatz danken, der zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit führte.

Herrn Dr. Berthold Keppeler und seinem gesamten Team aus dem Bereich Vorentwicklung Dieselmotoren der Daimler AG möchte ich recht herzlich danken für die bereitwillige Unterstützung, die sie während dieser Arbeit geleistet haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinem Kollegenkreis am Institut für die gute Zusammenarbeit und für die Kurzweiligkeit der Arbeitstage.

Ganz besonders danke ich meiner Frau Mareike für ihre unermüdliche Geduld und die gute Zusprache, meiner Familie und meinen Freunden für deren Unterstützung und Rückhalt, auf den ich mich stets verlassen konnte.

Lukas Möltner

Kurzfassung

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) von Stickoxiden mit Ammoniak als Reduktionsmittel ist derzeit das vielversprechendste Verfahren, um zukünftige Emissionsanforderungen einhalten zu können. Aufgrund des Gefährdungspotenzials kann Ammoniak jedoch nicht direkt im Fahrzeug mitgeführt werden, sondern es wird eine Ammoniak-Vorläufersubstanz in Form einer Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) in das heiße Abgas eingespritzt, die dann weiter zu Ammoniak reagiert. Diese Aufbereitung von Ammoniak vor dem Eintritt in den SCR-Katalysator ist ein wirkungsgradbestimmender Bestandteil in der gesamten SCR-Prozesskette.

Gegenstand dieser Arbeit ist zum einen die Untersuchung und Beschreibung der Wechselwirkungen, wie sie zwischen den Tropfen des Reduktionsmittels und dem Abgas auftreten, und zum anderen Interaktionen zwischen Tropfen des Reduktionsmittels und heißen Oberflächen, auf denen sie auftreffen.

Zur Beschreibung der Tropfenbewegung wurde ein Modell erstellt, das entgegen einigen bisherigen Arbeiten den HWL-Tropfen nicht als massekonstant annimmt. In das vorliegende Modell wurde ein Verdunstungsmodell und ein reaktionskinetischer Ansatz für die Harnstoffzersetzung implementiert, sodass zu jedem Zeitpunkt die exakte Position im Strömungsfeld, die Geschwindigkeit, die Masse, die Zusammensetzung und die Temperatur des Tropfens bestimmt werden kann. Diese Parameter sind für den nachfolgenden Reduktionsmittel/Wand-Kontakt von großer Bedeutung, und mit ihrer Hilfe konnte das Verhalten von HWL-Tropfen während des Wandkontaktes beschrieben werden. Im Besonderen wurde die Benetzung der Rohrwand mit HWL untersucht, da diese Wechselwirkung eine erfolgversprechende Möglichkeit einer effizienten Ammoniakaufbereitung vor dem Katalysator bietet. Zu diesem Zweck wurde unter anderem auch die Zusammensetzung des entstandenen Wandfilms bestimmt.

In einer abschließend durchgeführten Potenzialanalyse wurde aus einer Vielzahl von Variationsparametern eine Variante ausgearbeitet, die zu einem maximalen Wandkontakt führt und somit die Bedingungen für eine effektive Ammoniakaufbereitung aus dem Wandfilm heraus schafft.

Abstract

The selective catalytic reduction (SCR) of nitrogenous oxides is the most promising technique to meet prospective emission regulations. Due to its toxic potential the reducing agent ammonia cannot be stored in a car but it can be carried in form of a urea-water-solution which is injected into the hot exhaust gas and reacts to ammonia. This generation of ammonia before the catalytic converter is responsible for the efficiency of the complete SCR-process-chain.

This thesis deals on one hand with the analysis and description of interactions between droplets of the urea-water-solution and the exhaust gas and on the other hand with interactions between droplets and hot surfaces in the moment of contact.

For description of the droplets trajectories a numeric model was developed, which considers on the contrary to previous surveys the loss of the droplets mass due to evaporation of water and thermal decomposition of urea. The model for the droplets motion was extended by a evaporation model for binary fluids and on a kinetic approach to describe the thermal decomposition. This model is able to determine the exact position of the flying droplet, the droplets velocity, the composition and its current temperature. These parameters are substantial for the next consideration of the interactions between droplets and hot surfaces. Especially the wall-wetting and the creation of a wall-film were investigated, because these effects offer opportunities to increase the ammonia generation before the catalytic converter. For this purpose a sample of liquid wall-film was taken and been analyzed to its composition.

The final step was a potential analysis with the developed model to improve the ammonia generation by varying numerous measures. A set up could be stated to maximize the droplet-wall-contact which allows new strategies for the ammonia generation.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	i
1 Einleitung.....	1
2 Motivation und Zielsetzung.....	3
3 Stand der Technik - Abgas und Abgasnachbehandlung.....	5
3.1 Bildung von Stickoxiden bei der motorischen Verbrennung	6
3.1.1 Bildung von Stickstoffmonoxid	6
3.1.2 Bildung von Stickstoffdioxid	8
3.1.3 Bildung von Distickstoffmonoxid	9
3.2 Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak	11
3.3 Aufbereitung des Reduktionsmittels Ammoniak aus AdBlue®	15
3.3.1 Einspritzung und Tropfenbewegung	16
3.3.2 Tropfenverdunstung.....	21
3.3.3 Kinetik der Ammoniakaufbereitung	26
3.3.4 Bildung unerwünschter Spezies.....	29
3.3.5 Tropfen/Wand-Wechselwirkungen	31
3.3.6 Wärmeübergang beim Wandkontakt.....	39
4 Methodik.....	42
4.1 Experimentelle Untersuchungen.....	42
4.1.1 Versuchsmotor.....	42
4.1.2 Betriebspunkte	43
4.1.3 Geometrische Verhältnisse der Mischstrecke	44

4.2	Simulation.....	45
4.2.1	Tropfen/Abgas-Interaktions-Modell.....	45
5	Ergebnisse	49
5.1	Reduktionsmitteldosierung	49
5.1.1	Spraygeometrie und Austrittsgeschwindigkeit.....	49
5.1.2	Tropfengrößen	51
5.1.3	Fazit zur Reduktionsmitteldosierung	55
5.2	Reduktionsmittel/Abgas-Interaktion	56
5.2.1	Theoretische Betrachtung der Aufbereitung im stationären Fall	56
5.2.2	Betrachtung der Tropfentrajektorien und der Tropfenmasse im Abgas.	62
5.2.3	Ammoniakaufbereitung aus dem frei fliegenden Spray.....	73
5.2.4	Fazit zur Reduktionsmittel/Abgas-Interaktion.....	75
5.3	Reduktionsmittel/Wand-Interaktion.....	76
5.3.1	Hydrodynamik beim Wandkontakt	76
5.3.2	Post-Impingement-Tropfenspektren.....	79
5.3.3	Wärmeübergang beim Wandkontakt.....	83
5.3.4	Wandfilmbildung und -bewegung.....	90
5.3.5	Entmischung und Zusammensetzung des Wandfilms	93
5.3.6	Ammoniakaufbereitung aus dem Wandfilm	97
5.3.7	Entstehung unerwünschter Nebenprodukte und Ablagerungen.....	103
5.3.8	Fazit zur Reduktionsmittel/Wand-Interaktion.....	104
6	Optimierung der HWL-Einspritzung	107
6.1	Variation der Einbaulage des Injektors	108
6.2	Variation der Injektoren	108
6.3	Variation des Einspritzdrucks	109
6.4	Fazit der Optimierung	110

7	Zusammenfassung.....	112
8	Ausblick.....	116
9	Literatur.....	117

Nomenklatur

Symbole (lateinisch)

A_{Ob}	[m ²]	Oberfläche
A_{Pr}	[m ²]	Projektionsfläche
c_{HNCO}	[mol/l]	Konzentration von Isocyan säure
c_{HS}	[mol/l]	Konzentration von Harnstoff
c_{NH_3}	[mol/l]	Konzentration von Ammoniak
$c_{p\ g}$	[J/(mol*K)]	Spezifische isobare Wärmekapazität eines Gases
$c_{p\ HWL}$	[J/(mol*K)]	Spezifische isobare Wärmekapazität von HWL
$c_{p\ W}$	[J/(mol*K)]	Spezifische isobare Wärmekapazität der Wand
c_{Tr}	[-]	Tropfen-Widerstandsbeiwert
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
D_{Tr}	[μm]	Tropfendurchmesser
$D_{Tr\ 0}$	[μm]	Initialer Tropfendurchmesser
D_{Mean}	[μm]	Mittlerer Durchmesser nach Rosin-Rammler
D_5	[μm]	Durchmesser bei einer kumulierten Häufigkeit von 5%
D_{50}	[μm]	Durchmesser bei einer kumulierten Häufigkeit von 50%
D_{90}	[μm]	Durchmesser bei einer kumulierten Häufigkeit von 90%
E_A	[J/mol]	Aktivierungsenergie
\vec{F}_g	[N]	Gesamte Gaskraft
$\vec{F}_{g\ ew}$	[N]	Gewichtskraft
F_{gx}	[N]	Gaskraft in x-Richtung

F_{gy}	[N]	Gaskraft in y-Richtung
\vec{g}	[m/s ²]	Erdbeschleunigung
h	[J/mol, J/kg]	Spezifische Verdampfungswärme
h_{WF}	[μ m]	Wandfilmdicke
H^0_{Edukte}	[J/mol]	Standardbildungsenthalpie der Edukte
$H^0_{Produkte}$	[J/mol]	Standardbildungsenthalpie der Produkte
H_{Therm}	[J/mol]	Molare Reaktionswärme der Thermolyse
K	[-]	Kennzahl K, Gl. (3.51)
k_{Hydr}	[1/s]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hydrolyse
k_{Therm}	[1/s]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Thermolyse
k_M	[m/s]	Massenübergangskoeffizient
K_v	[-]	Fluidspezifische Verdunstungskonstante
k_w	[W/(m ² *K)]	Wärmeübergangskoeffizient
k_0	[1/s]	Präexponentieller Faktor
M_{HS}	[g/mol]	Molare Masse von Harnstoff
M_{H_2O}	[g/mol]	Molare Masse von Wasser
m_{Tr}	[kg]	Tropfenmasse
n	[-]	Reaktionsordnung
N_{Tr}	[mol/s]	Molare Verlustrate eines Tropfens
n_{HS}	[mol]	Stoffmenge von Harnstoff
n_{Spread}	[-]	Gleichförmigkeitszahl nach Rosin-Rammler
Nu	[-]	Nusselt-Zahl
p	[Pa]	Druck

p_{ges}	[Pa]	Gesamt-Dampfdruck
p_{HS}^0	[Pa]	Dampfdruck von reinem Harnstoff
$p_{H_2O}^0$	[Pa]	Dampfdruck von reinem Wasser
Pr	[-]	Prandtl-Zahl
p_v	[Pa]	Sättigungsdampfdruck
p_0	[Pa]	Referenzdruck
Q	[J]	Wärmemenge
\dot{Q}_{ab}	[J/s]	Abgeführter Wärmestrom
\dot{Q}_{Reakt}	[J/s]	Wärmestrom durch Reaktion
q_s''	[J/(m ² *s)]	Wärmestromdichte
\dot{Q}_{zu}	[J/s]	Zugeführter Wärmestrom
R	[J/(mol*K)]	Allgemeine Gaskonstante
r	[mol/(l*s)]	Reaktionsgeschwindigkeit
R_a	[μ m]	Mittlere Rauigkeit
Re_{Tr}	[-]	Tropfen-Reynolds-Zahl
R_z	[μ m]	Gemittelte Rautiefe
S	[K]	Sutherland-Temperatur
Sc	[-]	Schmidt-Zahl
Sh	[-]	Sherwood-Zahl
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
T_g	[K]	Gastemperatur

T_L	[K]	Leidenfrost-Temperatur
T_{siede}	[K]	Siedetemperatur
T_{Tr}	[K]	Tropfentemperatur
T_W	[K]	Wandtemperatur
T_0	[K]	Referenztemperatur
T^*	[-]	Temperaturverhältnis
T^*_{crit}	[-]	Kritisches Temperaturverhältnis
\vec{u}_g	[m/s]	Gasgeschwindigkeit
\vec{u}_{rel}	[m/s]	Relativgeschwindigkeit
\vec{u}_{Tr}	[m/s]	Tropfengeschwindigkeit
u_x	[m/s]	Geschwindigkeit in x-Richtung
u_y	[m/s]	Geschwindigkeit in y-Richtung
v_p	[Pa]	Sättigungsdampfdruck
V_{Tr}	[m ³]	Tropfenvolumen
We	[-]	Weberzahl
w_{HS}	[-]	Massenanteil von Harnstoff
X_g	[-]	Relative Feuchte eines Gases
X_{HS}	[-]	Umsatz von Harnstoff
x_{HS}	[-]	Stoffmengenanteil von Harnstoff
x_{H_2O}	[-]	Stoffmengenanteil von Wasser
Y	[-]	Ausbeute, engl. Yield
Y_D	[-]	Kumulierte Häufigkeit einer Tropfengröße

Symbole (griechisch)

λ_g	[W/(m*K)]	Wärmeleitfähigkeit eines Gases
ΔH_{Reakt}	[J/mol]	Molare Reaktionswärme
ΔT_e	[K]	Übertemperatur
μ_g	[Pa*s]	Dynamische Viskosität eines Gases
μ_{HWL}	[Pa*s]	Dynamische Viskosität von HWL
ρ_g	[kg/m ³]	Gasdichte
ρ_{HWL}	[kg/m ³]	Dichte von HWL
ρ_{Tr}	[kg/m ³]	Dichte eines Tropfens
ρ_W	[kg/m ³]	Dichte der Wand
σ_{HWL}	[kg/s ²]	Oberflächenspannung von HWL
τ	[s]	Verweilzeit

Abkürzungen

<i>BP</i>	Betriebspunkt
<i>CO</i>	Kohlenmonoxid
<i>CYA</i>	Cyanursäure
<i>DOC</i>	Diesel-Oxidations-Katalysator
<i>DPF</i>	Diesel-Partikel-Filter
<i>FT-IR</i>	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
<i>HC</i>	Unverbrannte Kohlenwasserstoffe, engl. Hydrocarbons
<i>HCN</i>	Cyanwasserstoff

<i>HNCO</i>	Isocyansäure
<i>HS</i>	Harnstoff
<i>HWL</i>	Harnstoffwasserlösung
<i>H₂O</i>	Wasser
<i>LLK</i>	Ladeluftkühler
<i>NH₃</i>	Ammoniak
<i>NO</i>	Stickstoffmonoxid
<i>NO₂</i>	Stickstoffdioxid
<i>N₂O</i>	Distickstoffmonoxid, Lachgas
<i>N₂</i>	Stickstoff
<i>O₂</i>	Sauerstoff
<i>Pt</i>	Platin
<i>SCR</i>	Selektive katalytische Reduktion
<i>SMD</i>	Sauter Mean Diameter
<i>VTG</i>	Variable Turbinengeometrie
<i>WF</i>	Wandfilm

1 Einleitung

Der Dieselmotor bietet in Kombination mit modernen Auflade- und Einspritzsystemen überlegene Wirtschaftlichkeit und - bedingt durch sein konstant hohes Drehmoment - ausgezeichnete Fahrleistungen über einen breiten Drehzahlbereich. Aufgrund dieser Eigenschaften hat der PKW-Dieselmotor in Europa in den letzten beiden Jahrzehnten eine Marktdurchdringung von knapp 50% erreicht [1] [2] [3]. Um auch zukünftig am Markt erfolgreich zu sein, muss es modernen Diesellaggregaten gelingen, unter Beibehaltung der dieselspezifischen Vorzüge wie Fahrdynamik und Wirtschaftlichkeit weltweit strengsten Emissionsanforderungen zu entsprechen. Unter diesem Gesichtspunkt ist es sowohl technisch, als auch ökonomisch notwendig, eine möglichst optimale Kombination aus Verbrennung und Abgasnachbehandlung umzusetzen. Die große Herausforderung für weitere Entwicklungen besteht darin, zukünftige Emissionszielwerte sicher zu erreichen, ohne die systemimmanenten Mehrkosten im Vergleich zum konkurrierenden Ottomotor drastisch ansteigen zu lassen [3] [4] [5]. Gerade in der Einhaltung der gesetzlich streng limitierten Stickoxidemissionen zeigt sich, dass beim Dieselmotor ein ungleich höherer Aufwand betrieben werden muss als beim Ottomotor. Die Abgasgrenzwertstufen Euro 6 (ab 1.9.2014 in Europa, siehe Abbildung 1) und Tier 2 (USA) sehen dabei ähnlich strenge Auflagen für Stickoxidemissionen von Ottomotoren und Dieselmotoren vor [6] [7] [8].

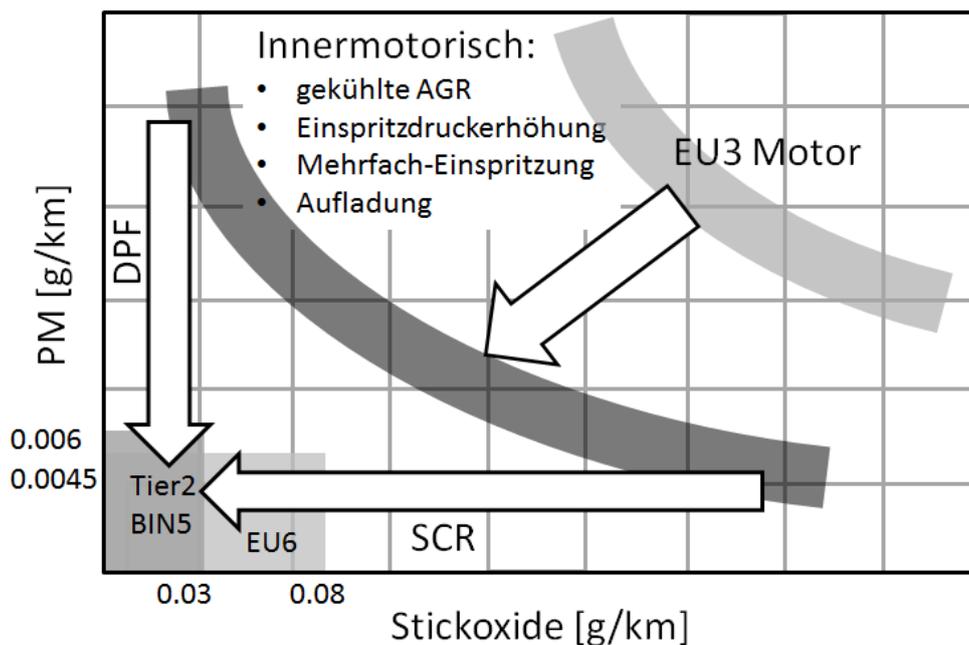


Abbildung 1: Verschärfung der Abgasnormen in Europa [9]

Hinsichtlich der innermotorischen Verminderung von Stickoxiden kommt beim Dieselmotor der Abgasrückführung, der Erhöhung des Einspritzdrucks und Mehrfacheinspritzungen eine große Bedeutung zu, während in der Abgasnachbehandlung die Harnstoff-SCR-Technik zur effizientesten Art der NO_x-Reduktion bei mager laufenden Verbrennungsmotoren herangereift ist. Die sogenannte selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak als Reduktionsmittel stellt dabei ein wirkungsvolles Verfahren zur Nachbehandlung von dieselmotorischem Abgas dar, das speziell für die Anwendung in größeren und somit auch schwereren Dieselfahrzeugen geeignet ist, in welchen der Einsatz eines Stickoxidspeicher-Katalysators nicht realisierbar ist. Die eingeschränkte Anwendbarkeit von Stickoxidspeicher-Katalysatoren hat ihren Ursprung in der limitierten Speicherfähigkeit von Stickoxiden im Katalysator, die bei großen Abgasmassenströmen sehr häufige Regenerationsphasen (Fettsprünge) erfordern würde [10] [11] [12] [13].

Der wirkungsvolle Einsatz von SCR-Systemen unterliegt aber auch einigen Einschränkungen. Bei der Verwendung einer Harnstoff-Wasserlösung als Vorläufersubstanz für das Reduktionsmittel Ammoniak ist ein gewisses Temperaturniveau der Abgasanlage erforderlich, um einerseits eine ausreichende Aufbereitung vor dem Katalysatoreintritt, zum anderen aber auch ein hohes Umsatzverhalten im SCR-Katalysator selbst zu gewährleisten. In vielen mobilen Anwendungen sind zudem Mischstrecken mit speziellen Mischelementen erforderlich, welche die Gleichverteilung des Reduktionsmittels vor dem Eintritt in den SCR-Katalysator sicherstellen. Derartige Mischstrecken beanspruchen aufgrund ihrer Länge jedoch relativ viel Bau- raum und können sich durch einen erhöhten Abgasgedruck negativ auf den Verbrauch auswirken [9] [14].

2 Motivation und Zielsetzung

Bei der Implementierung eines SCR-Systems kommt der Einbringung und Gleichverteilung des Reduktionsmittels vor dem Katalysator eine zentrale Bedeutung zu. Um bei moderatem Harnstoffverbrauch, Einbauvolumen und Bauaufwand ein SCR-System effizient betreiben zu können, muss gewährleistet sein, dass bis zum Eintritt des Reduktionsmittels in den SCR-Katalysator eine ausreichende Aufbereitung und Gleichverteilung erreicht ist.

Zielsetzung ist, die einzelnen Mechanismen der Aufbereitung und Homogenisierung zu beschreiben, um eine Grundlage für die Auslegung von Misch- bzw. Aufbereitungsstrecken für das Reduktionsmittel zu schaffen. Im Detail werden die Einbringung der Harnstoff-Wasserlösung in das Abgas, die Interaktion mit dem Abgas, Wechselwirkungen an Oberflächen in der Abgasanlage, die Entmischung der Harnstoff-Wasserlösung und die chemischen Teilschritte der Harnstoffzersetzung und Ammoniakaufbereitung behandelt. Die Abgrenzung zu bisherigen Arbeiten liegt in der grundlegenden Betrachtung der genannten Einzelprozesse, die als Basis für weitere wissenschaftliche Abhandlungen und Entwicklungen dienen soll.

Die durchzuführenden empirischen Arbeiten werden einerseits an der vereinfachten Rohrgeometrie einer Abgasanlage auf einem Motorprüfstand durchgeführt, andererseits werden aber auch grundlegende Effekte abseits des Versuchsmotors im Labor beschrieben. Neben allgemeiner Motorprüfstands-Messtechnik kommen zusätzlich Lasermesstechnik zur Bestimmung von Tropfengrößenverteilungen, FT-IR-Spektroskopie zur Erfassung der Konzentrationen von Ammoniak- und Vorläufersubstanzen, Hochgeschwindigkeits-Videotechnik und Thermografie zur Anwendung.

Für die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen dem Abgas und dem eingebrachten Harnstoff-Wasser-Spray wird ein Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modell entwickelt, das anhand von empirischen Daten auf Plausibilität überprüft wird. Die Berechnung der Tropfen-Trajektorien innerhalb der Mischstrecke soll - als Abgrenzung zu anderen Arbeiten - den Massenverlust eines frei fliegenden Tropfens sowohl durch Verdunstung, als auch durch thermische Zersetzung des verbliebenen Harnstoffs berücksichtigen.

Zur Beschreibung der chemischen Teilprozesse der Ammoniakaufbereitung werden eingangs veröffentlichte reaktionskinetische Daten vergleichend betrachtet und an-

schließlich in das Simulationsmodell implementiert. Die auf diese Weise gewonnenen Ergebnisse sollen eine räumliche Abgrenzung der stattfindenden Teilprozesse innerhalb der Abgasanlage ermöglichen.

Im Unterschied zu bestehenden CFD-Modellen, die sich meist der Finite-Volumen-Methode (FVM) und der Lösung der Erhaltungsgleichungen bedienen, kommt in dieser Arbeit ein vereinfachtes Strömungsmodell zum Einsatz, das aber in der Lage ist, den Einfluss der Tropfenverdunstung und der thermischen Harnstoffzersetzung auf die Tropfenbewegung wiederzugeben.

Mit dem Einsatz der Modellrechnung sollen abschließend Variantenrechnungen durchgeführt werden, die verschiedene Variationen der HWL-Einspritzung bei gegebenen Randbedingungen des Abgasstroms ermöglichen. Auf diese Weise sollen neue Lösungsstrategien für eine effiziente Aufbereitung von Ammoniak ausgearbeitet werden. Eine Umsetzung dieser entwickelten Lösungsstrategien könnte zum Beispiel in Form von Mischelementen bzw. Mischeinrichtungen stattfinden.

3 Stand der Technik - Abgas und Abgasnachbehandlung

Stickoxide haben mit einem geschätzten globalen Gesamtausstoß von ca. 44 Mio. t/Jahr nach CO₂ und SO₂ den dritthöchsten Anteil an der Verschmutzung der Atmosphäre. Dabei sind anthropogene Verbrennungsprozesse von fossilen Brennstoffen mit ca. 22 Mio. t/Jahr die Hauptquelle für Stickoxide in Bodennähe [15] [16].

Unter dem Begriff Stickoxide bzw. nitrose Gase werden Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff zusammengefasst. Im Fall der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich die drei Stickoxide Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO₂) und Distickstoffmonoxid oder auch Lachgas (N₂O) behandelt. Ihre Wirkung auf Mensch und Umwelt ist sehr vielschichtig. Stickstoffdioxid ist für Lebewesen, speziell für den Menschen, ein starkes Reizgas und schädigt insbesondere die Schleimhäute und das Lungengewebe der Bronchien, während Stickstoffmonoxid mit Wasser in der Atmosphäre Salpetersäure und salpetrige Säure bildet, welche neben Schwefeldioxid und der daraus entstehenden Schwefelsäure als starke Mineralsäure für den so genannten „sauren Regen“ verantwortlich sind [16] [17]. In Gegenwart von Sonnenlicht reagiert Stickstoffdioxid nach Gl. (3.1) mit Luftsauerstoff zu Ozon, was in den Sommermonaten die Ursache für erhöhte Ozonkonzentrationen in Bodennähe ist.



In Gegenwart von Kohlenwasserstoffen können sich darüber hinaus Komplexe bilden, die in die toxischen Verbindungen Kohlenmonoxid, Peroxoacetylnitrate, Ketone sowie Alkylnitrate zerfallen und allgemein als photochemischer Smog bezeichnet werden [18].

Neben den Stickoxiden Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid bildet sich bei jedem Verbrennungsvorgang in Gegenwart von Luft auch Distickstoffmonoxid. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen toxischen Stickoxiden wirkt diese Substanz auf den Organismus berauschend und dient in der Medizin als leichtes Narkotikum. Die gegenüber den anderen Stickoxiden schwache Toxizität führte dazu, dass die Emission von Distickstoffmonoxid lange Zeit unbeachtet blieb. Erst mit zunehmenden Untersuchungen zum Einfluss der so genannten Spurengase auf die globale Erwärmung Mitte der 1980er-Jahre wurde Distickstoffmonoxid als starkes Treibhausgas identifiziert. Mit einem Treibhausfaktor von ~ 300 (Treibhausfaktor von CO₂ ist 1) gehört es zu

den stark klimabeeinflussenden Spurengasen. Die Limitierung von Distickstoffmonoxid-Emissionen wurde 1997 im Kyoto-Protokoll beschlossen, dessen Umsetzung zum Ziel europäischer und nationaler Umweltpolitik geworden ist [19] [20].

3.1 *Bildung von Stickoxiden bei der motorischen Verbrennung*

3.1.1 Bildung von Stickstoffmonoxid

Thermisches NO

Die wichtigsten Primärformen hinsichtlich der Luftverunreinigung durch Verbrennungsprozesse sind die einfachen Stickstoffoxide Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO₂. Gemische beider Oxide werden häufig durch die Kurzform NO_x verallgemeinert. 1946 identifizierte Zeldovich die Temperaturabhängigkeit der NO-Bildung, sowie deren Entstehungsort im verbrannten Gas nach der Verbrennung. Seine experimentellen Ergebnisse konnten die Annahme einer Kettenreaktion bei der Oxidation des Stickstoffs, entsprechend der Reaktionen Gl. (3.2) und Gl. (3.3) erklären [21] [22].



Lavoie et al. erweiterte den Zeldovich-Mechanismus um die Reaktion Gl. (3.4), die vor allem bei unterstöchiometrischen Verbrennungsbedingungen an Bedeutung gewinnt. Dieser Formalismus ist unter dem Namen „erweiterter Zeldovich-Mechanismus“ bekannt [23] [24].



Mit dem Ansatz von Arrhenius nach Gl. (3.5) lässt sich die Temperaturabhängigkeit einer Reaktionsgeschwindigkeit allgemein darstellen [25] [26]. Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hinreaktion nach Gl. (3.2) gilt folgende Temperaturabhängigkeit [25]:

$$k_{Gl.(3.2)} = 1,8 * 10^9 * \exp\left(-\frac{318 \frac{kJ}{mol}}{R * T}\right) \frac{l}{mol * s} \quad \text{Gl. (3.5) [25]}$$

Die hohe Aktivierungsenergie von 318 kJ/mol führt dazu, dass die Startreaktion (Spaltung der starken N₂-Dreifachbindung von elementarem Stickstoff) erst bei sehr hohen Temperaturen ausreichend schnell abläuft. Bedingt durch diese Tatsache ist der ursprüngliche Zeldovich-Mechanismus auch unter dem Synonym „thermische NO_x-Bildung“ bekannt. Wegen ihrer relativ kleinen Bildungsgeschwindigkeit ist die Reaktion nach Gl. (3.2) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die thermische NO_x-Bildung. Eine nennenswerte NO_x-Bildung findet deshalb bei motorischen Verbrennungsvorgängen erst oberhalb von 1.900°C statt [27] [28].

Aufgrund des hohen Drucks bei der motorischen Verbrennung sind die Reaktionszonen in der Flammenfront extrem dünn und die Verweilzeiten in dieser Zone sehr kurz. Deshalb dominiert grundsätzlich das im Postflame-Bereich gebildete NO gegenüber jenem in der Flammenfront [28] [29]. Die abnehmenden Temperaturen in der Expansionsphase des Arbeitstakts, und die Vermischungen von NO-haltigem heißem Gas mit kaltem Gas, verlangsamen die Rückreaktion nach Gl. (3.2) von NO zu Stickstoff und Sauerstoff dramatisch. Das entstandene Stickstoffmonoxid kann auf diesem Weg nicht mehr abgebaut werden [29].

Promptes NO

Fenimore stellte eine schnelle vorübergehende Bildung von NO in der Flammenfront mithilfe von Kohlenwasserstoff-Flammen fest, und es wurde ein Angriff von Kohlenwasserstoffradikalen an molekularem Stickstoff, entsprechend der Reaktion Gl. (3.6) vermutet. Dieses unter brennstoffreichen Bedingungen über Vorläufersubstanzen (z.B. Cyanwasserstoff, HCN) gebildete Stickstoffmonoxid wird als „promptes NO“ bezeichnet, da die Bildungsgeschwindigkeit gemäß Gl. (3.6) wesentlich höher ist als nach der Reaktion Gl. (3.2). Grund dafür ist die viel niedrigere Aktivierungsenergie der Hinreaktion nach Gl. (3.6) mit 75 kJ/mol im Gegensatz zum thermischen NO nach Gl. (3.5) mit 318 kJ/mol [25].

Das in Reaktion nach Gl. (3.6) gebildete Stickstoffradikal wird dabei in den Reaktionen nach Gl. (3.3) und Gl. (3.4) wie auch von Zeldovich und Lavoie beschrieben zu NO oxidiert.



Heute fasst man eine Vielzahl von Reaktionen unter dem prompten NO-Mechanismus zusammen, die sich alle durch die Bildung von NO-Vorläufer-substanzen über Kohlenwasserstoffradikale unter reduzierender Umgebung auszeichnen [28]. Im Unterschied zum Zeldovich-Mechanismus ist für die prompte NO-Bildung nach Fenimore anfangs immer ein Kohlenwasserstoffradikal beteiligt.

Brennstoff-NO

Erdöl enthält neben Schwefel auch organisch gebundenen Stickstoff (Brennstoffstickstoff). Bei der Herstellung von Kraftstoffen durch Rektifikation reichert sich der im Rohöl gebundene Stickstoff in den höhersiedenden Fraktionen (untere Schnitte der Kolonne) an und kommt ohne weitere Verarbeitung nicht zur motorischen Verwendung. Aus diesem Grund ist der Anteil von Brennstoff-NO bei der motorischen Verbrennung von Dieselmotorkraftstoff, verglichen mit der thermischen NO-Bildung, vernachlässigbar klein [24] [28].

3.1.2 Bildung von Stickstoffdioxid

Stickstoffdioxid (NO₂) entsteht durch Oxidation mit atomarem oder molekularem Sauerstoff aus Stickstoffmonoxid [24]. Die Bildung kann innerhalb der Abgasanlage, bzw. in der offenen Atmosphäre erfolgen [24]. Bei Temperaturen unter 650°C (abhängig von Verweilzeit und Sauerstoffkonzentration) findet die Aufoxidation von NO zu NO₂ nach Gl. (3.7) statt [28].



Das Bildungsgleichgewicht von Gl. (3.7) liegt bei atmosphärischen Bedingungen praktisch vollständig auf der Seite von NO₂.

Die gesetzliche Reglementierung der unvollständigen Verbrennungsprodukte unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) und Kohlenmonoxid (CO), macht den Einsatz eines edelmetallhaltigen Oxidationskatalysators (DOC) unumgänglich. Die katalytisch aktiven Komponenten dieser Katalysatoren begünstigen aber auch eine Aufoxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid und stellen damit eine zusätzliche NO_2 -Quelle dar [28].

Unter innermotorischen Bedingungen erfolgt bei hohen Temperaturen über die Reaktion nach Gl. (3.7) keine nennenswerte NO_2 -Bildung. In der Oxidationszone der Flammenfront ist jedoch Stickstoffdioxid experimentell nachgewiesen worden. Ein plausibler Mechanismus ist, dass Stickstoffmonoxid, welches in der Flammenfront entsteht, über die sehr schnell ablaufende Reaktion nach Gl. (3.8) mit Hydroperoxiden zu Stickstoffdioxid gebildet wird [29].



Die Rückbildung zu Stickstoffmonoxid wird verhindert, wenn das Stickstoffdioxid durch „flame quenching“ d.h. Erlöschen der Flamme durch eine Vermischung mit kälterem Gas, erhalten bleibt. Diesen Mechanismus bestätigen auch die durchwegs höchsten NO_2/NO -Verhältnisse im unteren Teillastbereich von Dieselmotoren [29].

3.1.3 Bildung von Distickstoffmonoxid

Die Bildung von Distickstoffmonoxid in Verbrennungsmotoren, bzw. in deren Abgasnachbehandlungsanlagen kann auf mehrere Arten erfolgen. Eine entscheidende Rolle spielen dabei Katalysatoren, die vor allem das Edelmetall Platin enthalten. Beim Ottomotor verursacht ein geregelter Dreiwegekatalysator ca. die 4- bis 6-fachen Emissionen von Distickstoffmonoxid (NO - und NO_2 -Emissionen sind allerdings um ein Vielfaches geringer) gegenüber einem Fahrzeug ohne Katalysator. Auch Dieselfahrzeuge, welche auf entsprechende Komponenten zur Schadstoffreduzierung angewiesen sind, tragen somit zwangsläufig zur Bildung des Nebenprodukts N_2O bei [30]. Vor allem platinhaltige Dieseloxidationskatalysatoren bilden bei niedrigen Temperaturen und speziell in stark sauerstoffhaltiger Umgebung Distickstoffmonoxid. Fahrzeuge mit Dieselmotoren haben im Vergleich zum Ottomotor sehr niedrige Distickstoffmonoxid-Emissionen bzw. nimmt der Anteil von Distickstoffmonoxid an den

gesamten Stickoxiden mit steigender Last deutlich ab [31]. Als Ursache dafür kann neben den unterschiedlichen Rohabgaszusammensetzungen insbesondere der Einfluss der Katalysatortemperatur gesehen werden [32]. Abbildung 2 zeigt temperaturabhängig die Entstehung von Distickstoffmonoxid in einer typischen Abgasnachbehandlungsanlage eines Dieselmotors mit Harnstoff-SCR.

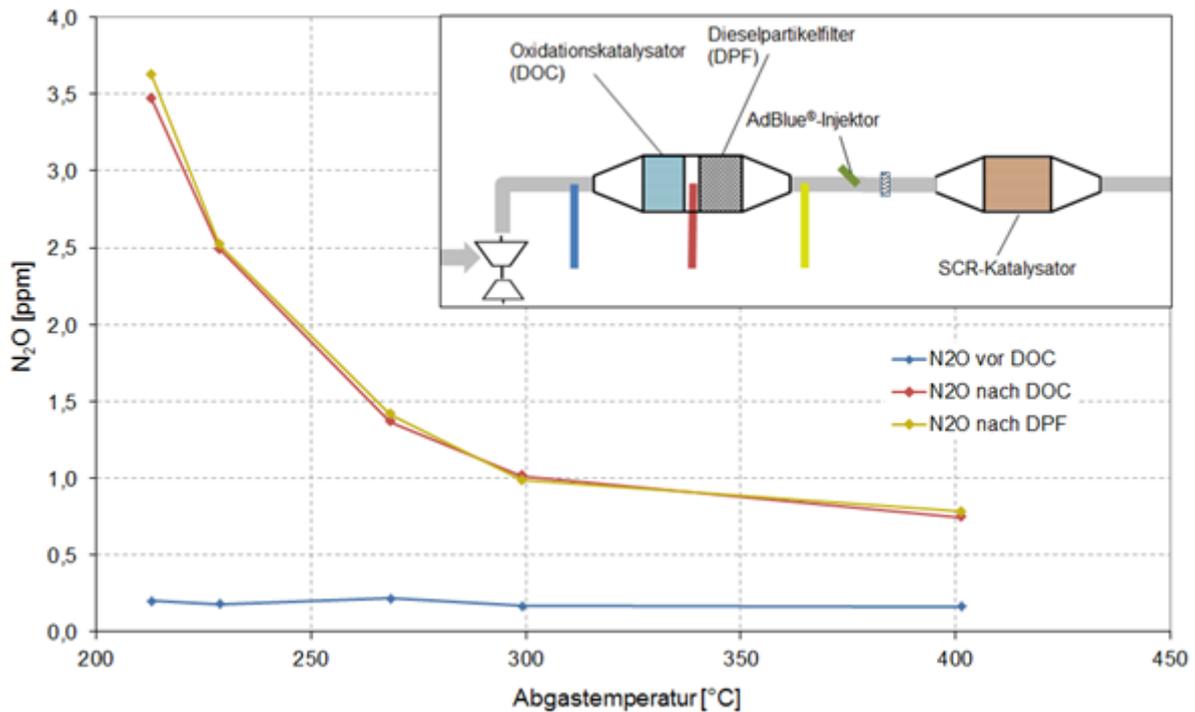


Abbildung 2: Bildung von Distickstoffmonoxid in einer Abgasnachbehandlungsanlage eines Dieselmotors am Dieseloxidationskatalysator (DOC) und Diesel-Partikelfilter (DPF)

Die Bildung von Distickstoffmonoxid am Diesel-Oxidations-Katalysator (DOC) basiert auf einem Spaltmechanismus nach Untersuchungen von Burch et. al [33], welcher die Reaktionen beim sogenannten HC-Denox-Verfahren darlegt. Hierbei geht man davon aus, dass die passivierte Platinoberfläche unter Nutzung von abgasseitigen Kohlenwasserstoffen stellenweise zu metallischem Platin reduziert wird. An diesen Stellen werden Stickoxidmoleküle adsorbiert und zerfallen in ihre atomaren Bausteine Stickstoff und Sauerstoff [30] [33]. Durch Rekombination von Stickstoffatomen sollte prinzipiell molekularer Stickstoff entstehen, jedoch dissoziiert Stickstoffmonoxid bei tiefen Temperaturen nicht schnell genug, sodass es bevorzugt zur Bildung von Distickstoffmonoxid kommt.

N₂O entsteht allerdings auch am SCR-Katalysator nach Dosierbeginn der Vorläufersubstanzen von Ammoniak [30]. Die unerwünschten Nebenreaktionen der N₂O-

Bildung sind am SCR-Kat allgemein betrachtet stark vom NO_2/NO_x -Verhältnis und den gegebenen Temperaturen abhängig [34] [35].

Nachfolgend zeigt Abbildung 3 die temperaturabhängige Verteilung von NO und NO_2 , sowie das Bildungsfenster von Distickstoffmonoxid.

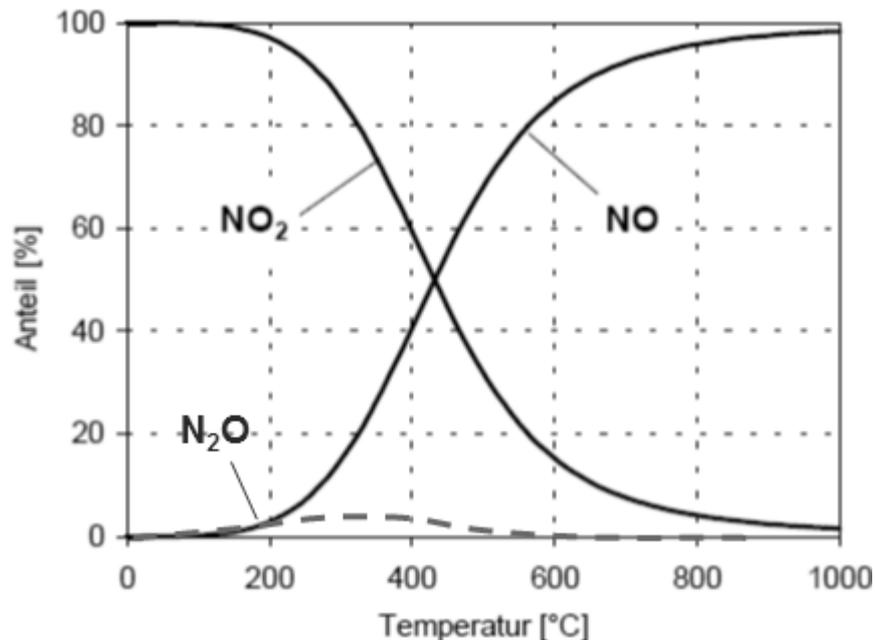


Abbildung 3: Bildung von NO, NO_2 und N_2O nach [28]

3.2 **Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak**

Zahlreiche Umsetzungen in der Chemie sind thermodynamisch möglich, laufen aber aus kinetischen Gründen nicht spontan ab. Das vielleicht bekannteste Beispiel für eine solche Reaktion ist die Knallgasreaktion. Wasserstoff und Sauerstoff können unter starker Energiefreisetzung miteinander reagieren, allerdings ist hierfür zunächst die Zuführung von Energie, etwa in Form eines Zündfunken, erforderlich. Alternativ kann die Reaktion an einem festen Katalysator ablaufen, wodurch die Aktivierungsenergie E_A so weit abgesenkt wird, dass die Reaktion bereitwillig – und oft auch kontrollierter – abläuft. Jede chemische Reaktion, egal ob sie endotherm oder exotherm abläuft, benötigt für ihren Start eine gewisse Aktivierungsenergie, siehe Abbildung 4. Um diese Aktivierungsenergie für eine Reaktion im Abgas bereitzustellen ist eine entsprechende Abgastemperatur erforderlich. Eine Möglichkeit, die Aktivierungsenergie betragsmäßig zu beeinflussen, im Regelfall zu verringern, ist die Katalyse.

Dadurch ist es möglich, Reaktionen schon bei einem geringeren Temperaturniveau durchzuführen, bzw. bei unverändertem Temperaturniveau entsprechend schneller ablaufen zu lassen. Feinverteilte Metalle, insbesondere Edelmetalle, waren die ersten solcher Katalysatoren [36] [37] [38] [39].

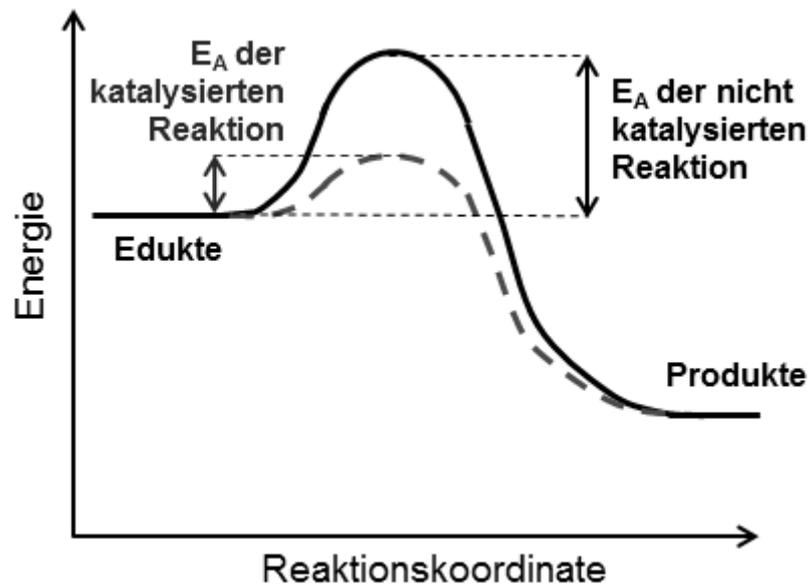


Abbildung 4: Prinzip der Katalyse

Vielfach geht es in der Katalyse darum, bei einer Reihe unterschiedlicher möglicher Konkurrenzreaktionen nur eine der Reaktionen stark zu katalysieren, die anderen jedoch nicht, sodass nur das gewünschte Zielprodukt entsteht, bzw. bestimmte Edukte verbraucht werden. Dies gilt etwa für die Reduktion von Stickoxiden nach dem SCR-Verfahren, die sehr selektiv an Katalysatoren, z.B. auf Basis von Metalloxiden, bzw. Übergangsmetallen abläuft [36].

Die selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak ist nach heutigem Kenntnisstand die wirkungsvollste Technologie zur Reduktion von Stickoxiden in Kraftfahrzeugen [40] [41] [42]. Die hierfür entwickelten und teils etablierten Systeme unterscheiden sich in der Wahl des Reduktionsmittels. Ein Hauptproblem für den Einsatz in Kraftfahrzeugen liegt darin, dass das Mitführen eines separaten Reduktionsmittel tanks erforderlich ist [43]. Mögliche Leckagen an Tank und Leitungssystem sind aufgrund der Toxizität von Ammoniak als äußerst bedenklich einzustufen. Daher ist derzeit die Verwendung NH_3 -abspaltender Substanzen in Serie, bzw. in Erprobung, z.B. Harnstoff oder Ammoniumcarbammat [8] [10] [44]. Diese Substanzen sind unter toxikologischen Gesichtspunkten weit weniger bedenklich, können als wässrige Lösung oder

in fester Form mitgeführt und auch entsprechend dosiert werden. Derzeit erfolgt der infrastrukturelle Ausbau eines flächendeckenden Distributionsnetzes von Harnstoff-Wasserlösung (HWL), die zu 32,5 Gew.-% aus Harnstoff besteht, nach DIN 70700 standardisiert ist [45] und unter dem Markennamen AdBlue[®] vertrieben wird. Tabelle 1 zeigt vergleichend die wichtigsten Stoffeigenschaften von HWL und Wasser.

Tabelle 1: Stoffeigenschaften von Wasser und HWL bei 298 K [46]

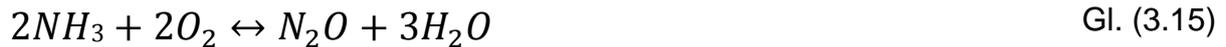
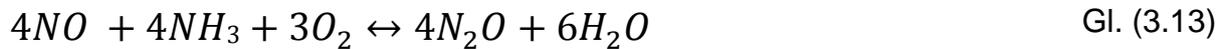
	Wasser	HWL
Dichte	998 kg/m ³	1087 kg/m ³
Spezifische Wärmekapazität	4183 J/kgK	3395 J/kgK
Dynamische Viskosität	0,001 kg/ms	0,0013 kg/ms
Wärmeleitfähigkeit	0,598 W/mK	0,564 W/mK
Oberflächenspannung	0,073 N/m	0,075 N/m

Die eigentliche Umsetzung von Stickoxiden mit Ammoniak als Reduktionsmittel erfolgt an SCR-Katalysatoren. Hauptsächlich kommen hierbei katalytisch aktive Zentren zum Einsatz, die aus dem Dreikomponenten-System V₂O₅/WO₃/TiO₂ bestehen, wobei V₂O₅ die eigentliche Aktivkomponente des Katalysators ist [47]. Nachfolgend sind die Gleichungen der Reaktionen von Stickstoffoxiden mit Ammoniak aufgeführt, die zur erwünschten Reduktion von Stickoxiden führen [35] [48]:



Den wichtigsten Beitrag leistet hierbei die Reaktionsgleichung der sogenannten Standard-SCR-Reaktion nach Gl. (3.10). Dagegen spielt Gl. (3.9) („Langsame SCR-Reaktion“) aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit eine nur untergeordnete Rolle. Die Reaktionen Gl. (3.11) („Schnelle SCR-Reaktion“) und Gl. (3.12) sind ebenfalls nur dann von Bedeutung, wenn - bedingt durch Teillastbetrieb und die damit verbundenen geringen Abgastemperaturen - ein hoher NO₂-Anteil im Abgas vorliegt [34] [48] [35].

Neben der Umsetzung zu N_2 und H_2O ist je nach Reaktionsbedingungen mit einer Reihe unerwünschter Nebenreaktionen zu rechnen, siehe Gl. (3.13) bis Gl. (3.16) [49] [50] [51].



Dabei wird ausser der Bildung von N_2O nach Gl. (3.13) und Gl. (3.15) insbesondere bei hohen Abgastemperaturen die Oxidation von Ammoniak zu N_2 (Gl. 3.14) oder NO Gl. (3.16) beobachtet, was neben einem Verlust an Reduktionsmittel das Ziel des SCR-Verfahrens ins Gegenteil verkehrt [34] [35] [44].

Während das SCR-Verfahren bei stationärem Betrieb als äußerst effizient und zuverlässig gilt, tritt unter instationären Bedingungen eine Reihe von Problemen auf, die eine Applikation im Kraftfahrzeugsektor erschweren. Ein Hauptproblem bei der Übertragung des SCR-Verfahrens auf das Kraftfahrzeug besteht in der Vermeidung des NH_3 -Schlupfs. Dieser stellt eine unerwünschte Ammoniakemission infolge eines überstöchiometrischen NH_3/NO_x -Verhältnisses dar. Aufgrund der instationären Betriebsweise ist diese regelungstechnisch äußerst anspruchsvolle Aufgabe nur schwierig lösbar, da insbesondere bei Lastwechseln nicht antizipierbare große Temperatursprünge, verbunden mit einer Desorption von NH_3 , auftreten können. Um dem zu begegnen, kann ein Oxidations-Katalysator (Sperrkatalysator) nachgeschaltet werden. Dessen Aufgabe besteht in der möglichst selektiven Oxidation nicht umgesetzten Ammoniaks zu Stickstoff. Platinhaltige Katalysatoren sind bereits bei Temperaturen unterhalb von $200^\circ C$ in der Lage, NH_3 vollständig zu oxidieren, sodass selbst bei temporär überstöchiometrischer Reduktionsmitteldosierung kein NH_3 -Schlupf zu erwarten ist. Allerdings liefert die NH_3 -Oxidation an Pt-haltigen Sperrkatalysatoren lediglich bei Temperaturen von $150^\circ C$ - $200^\circ C$ ausschließlich das erwünschte Produkt N_2 . Zwischen $300^\circ C$ und $400^\circ C$ ist hingegen die Bildung von N_2O dominant, und bei Temperaturen oberhalb von $450^\circ C$ wird NO zum Hauptprodukt. Die dabei entstehenden Konzentrationen an Distickstoffmonoxid sind abhängig von der Dosiermenge

und können durchaus die im DOC entstandenen Konzentrationen (vgl. Abbildung 2 um ein Vielfaches übersteigen. Da zum aktuellen Zeitpunkt keine Oxidations-Katalysatoren mit ausreichend hoher N_2 -Selektivität zur Verfügung stehen, wird zur Vermeidung eines NH_3 -Schlupfs das Reduktionsmittel stets unterstöchiometrisch dosiert, weshalb der NO_x -Umsatz auf 60 - 70% begrenzt ist [34].

3.3 **Aufbereitung des Reduktionsmittels Ammoniak aus AdBlue®**

In vorliegender Arbeit wurden ausschließlich Systeme betrachtet, die mit Ammoniak arbeiten, welches aus der Vorläufersubstanz Harnstoff (HS) gebildet wird. Der Entstehungsmechanismus des für die eigentliche SCR-Reaktion benötigten Ammoniaks wird im Allgemeinen durch zwei Reaktionen beschrieben, die nach dem Verdampfen des Wassers, der Trocknung des Harnstoffs und dem Schmelzen stattfinden. Die in der ersten Reaktion durch Thermolyse Gl. (3.17) gebildete Isocyanensäure reagiert dabei hydrolytisch Gl. (3.18) mit dem durch die Oxidation von Kohlenwasserstoffen während der motorischen Verbrennung entstehenden Wasser zu je einem Mol Ammoniak und Kohlenstoffdioxid.



Einschlägiger Literatur ist zu entnehmen, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Thermolyse Gl. (3.17) wesentlich höher liegt als die der Hydrolyse [52]. Untersuchungen haben gezeigt, dass die langsam ablaufende Hydrolyse zum Teil auch im SCR-Katalysator stattfinden kann [10]. Aus Kostengründen und Gründen der Bauraumeinsparung wird jedoch im PKW in den meisten Fällen auf einen speziellen Hydrolysekatalysator zur Ammoniak-Aufbereitung verzichtet [53].

Um den größtmöglichen Umsatz von Stickoxiden zu erreichen, ist eine bestmögliche Aufbereitung und Homogenisierung vor dem Katalysator erforderlich. Die einzelnen physikalischen und chemischen Teilschritte der Aufbereitung des Ammoniaks von der Dosierstelle bis zum Eintritt in den Katalysator zeigt Abbildung 5.

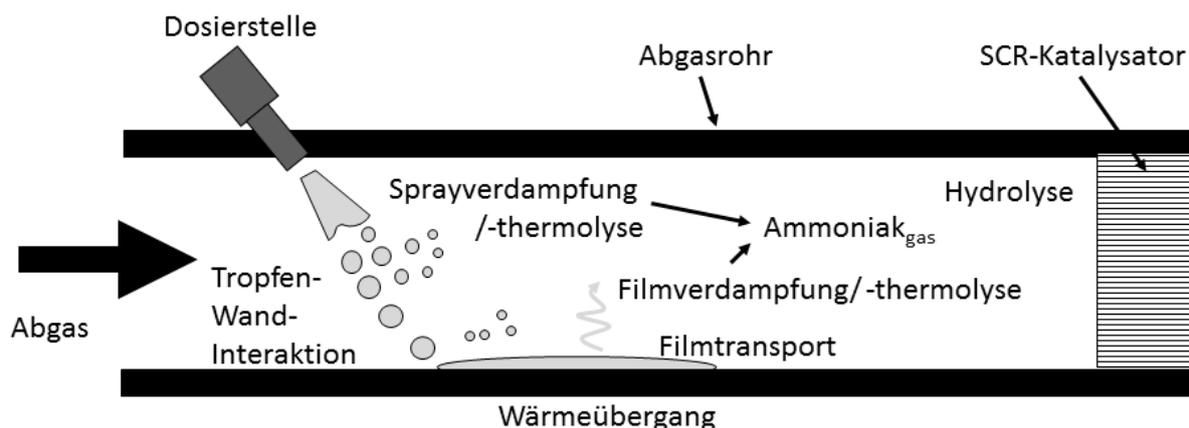


Abbildung 5: Prozesskette der Ammoniakauflösung [9]

3.3.1 Einspritzung und Tropfenbewegung

Einspritzung der HWL

Für eine optimale Auslegung von SCR-Systemen ist die Spraycharakteristik der Dosiereinheit maßgeblich. Die verschiedenen serienreifen oder noch im Entwicklungsstadium befindlichen Dosiermodule unterscheiden sich dabei in der Anzahl der Düsenlöcher, im Sprühwinkel, in der Austrittsgeschwindigkeit und in der Tropfengrößenverteilung. Für stationäre Applikationen sind Dosiereinheiten mit einer sehr geringen Spreizung zwischen minimalem und maximalem Tropfendurchmesser und einem mittleren Tropfendurchmesser $< 30 \mu\text{m}$ verfügbar. Druckluftunterstützte Nutzfahrzeug-Dosiereinheiten haben einen ähnlich kleinen mittleren Tropfendurchmesser, jedoch eine deutlich breitere Spreizung zwischen dem minimalen und maximalen Tropfendurchmesser [54].

Abbildung 6 zeigt beispielhaft eine Tropfengrößenverteilung eines HWL-Injektors mit den wichtigsten, daraus ableitbaren Kenngrößen. Die Messpunkte der Dichteverteilung repräsentieren die absolute Häufigkeit einer bestimmten Durchmesserklasse. Die am häufigsten vorkommende Durchmesserklasse wird als Modus bezeichnet. Aus der Dichteverteilung lässt sich mit einer Verteilungsfunktion, z.B. nach Rosin-Rammler (siehe Kapitel 5.1.2 und Gl. (5.1)) die Summenverteilung berechnen. Aus der Summenverteilung lassen sich Durchmesser bestimmen, bei denen der Anteil unter einer bestimmten kumulierten Häufigkeit liegt, z.B. D_{5-} , D_{50-} bzw. D_{90-} Durchmesser für 5%, 50%, bzw. 90% aller erfassten Tropfen.

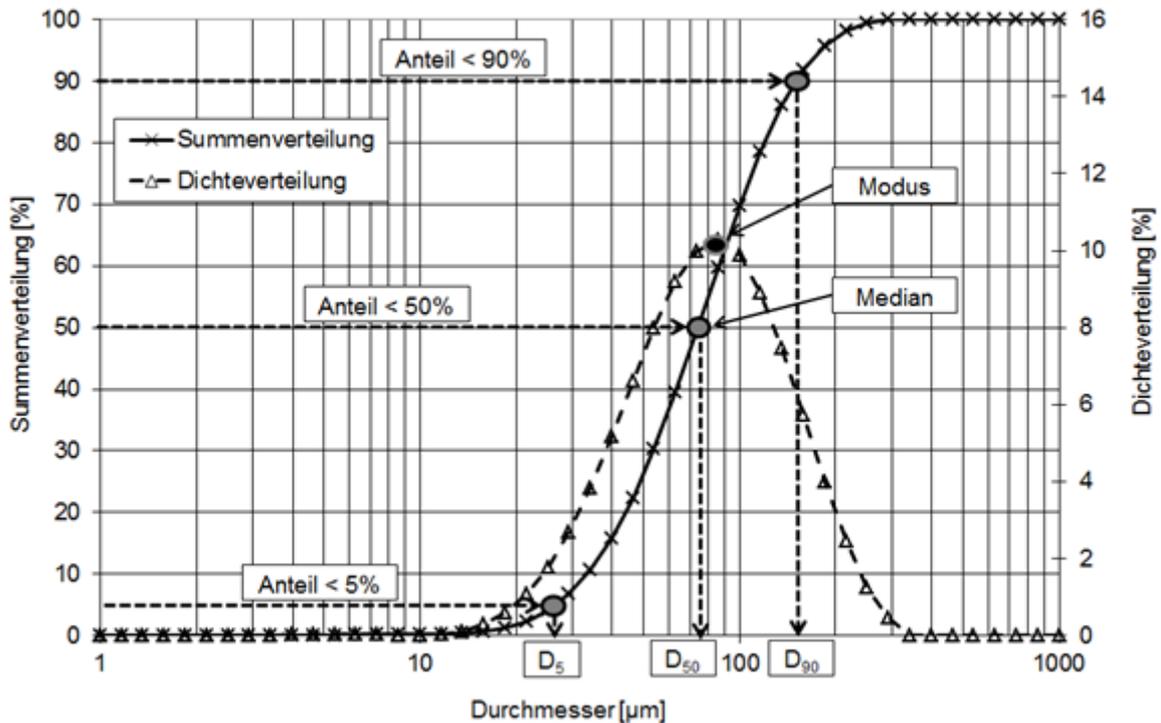


Abbildung 6: Summen- und Dichteverteilung eines Sprays mit den wichtigsten Kenngrößen

Für die Anwendung des SCR-Verfahrens in PKWs kommen bis dato ausschließlich Niederdruck-Einspritzsysteme zum Einsatz. Diese haben ein Tropfenspektrum mit einem mittleren Tropfendurchmesser von bis zu 100 µm. Je nach Spraycharakteristik ist das SCR-System zusätzlich mit einem speziellen Mischelement ausgestattet [54] [55] [14].

Tabelle 2 zeigt zusammenfassend typische Randbedingungen, wie sie in Abgasanlagen von Personenkraftwagen zu finden sind.

Tabelle 2: Typische Randbedingungen der AdBlue[®]-Dosierung [46]

Abgastemperatur	440 – 900 K
Abgasgeschwindigkeit	5 – 150 m/s
Wandtemperatur der Abgasanlage	390 – 850 K
D ₅₀ des HWL-Sprays	10 – 200 µm
Einspritzgeschwindigkeit	10 – 80 m/s

Tropfenbewegung im Strömungsfeld

Nach erfolgter Einspritzung der HWL ist je nach Tropfengröße und Gasgeschwindigkeit mit einer Beeinflussung der ursprünglichen Flugbahn des Tropfens zu rechnen. Diese Beeinflussung soll durch nachfolgende Betrachtung mathematisch formuliert werden. Die Bewegungsgleichung für einen sphärischen Tropfen wird aus der Kräftebilanz aus Abbildung 7 abgeleitet.

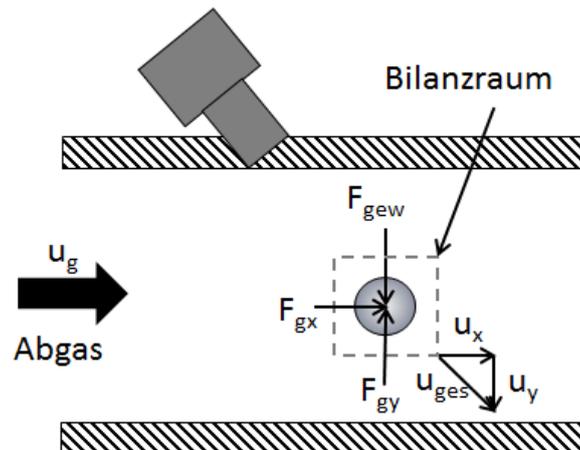


Abbildung 7: Wirkende Kräfte an einem umströmten Tropfen. F_{gx} entspricht der Gaskraft in x-Richtung, F_{gy} der Gaskraft in y-Richtung und F_{gew} ist die auf den Tropfen wirkende Gewichtskraft

Nachfolgend wird aus dieser Kräftebilanz die Bewegungsgleichung hergeleitet. Für das zweidimensionale Bewegungsmodell wird die Bewegungsgleichung jeweils in x- und in y-Richtung gelöst und daraus die Tropfengeschwindigkeit und die Tropfenposition bestimmt. Der Tropfen bewegt sich anfangs mit einer initialen Geschwindigkeit in Injektionsrichtung. Die Änderung der ursprünglichen Bewegung dieses Tropfens im Strömungsfeld wird durch die Integration der Bewegungsgleichung beschrieben, Gl. (3.19) [56]. Die auf den bewegten Tropfen einwirkende Gesamtkraft setzt sich aus der Summe der Gaskraft F_g und der Gewichtskraft F_{gew} zusammen und bewirkt nach dem Newtonschen Aktionsprinzip eine Änderung der Geschwindigkeit $d\vec{u}_{Tr}/dt$.

$$m_{Tr} \frac{d\vec{u}_{Tr}}{dt} = \vec{F}_g + \vec{F}_{gew} \quad \text{Gl. (3.19)}$$

Die Gaskraft F_g ist das Produkt aus der Projektionsfläche A_{pr} , dem Widerstandsbeiwert für Tropfen c_{Tr} und dem Staudruck, Gl. (3.20):

$$\vec{F}_g = A_{Pr} * c_{Tr} \frac{\rho_g * |\vec{u}_{rel}| * \vec{u}_{rel}}{2} \quad \text{Gl. (3.20)}$$

Die Ermittlung der Relativgeschwindigkeit u_{rel} erfolgt durch die Differenzbildung aus der Gasgeschwindigkeit u_g und der Tropfengeschwindigkeit u_{Tr} nach Gl. (3.21):

$$\vec{u}_{rel} = \vec{u}_g - \vec{u}_{Tr} \quad \text{Gl. (3.21)}$$

Für den Widerstandsbeiwert c_{Tr} wird erst die Tropfen-Reynoldszahl Re_{Tr} mithilfe des Tropfendurchmessers D_{Tr} als charakteristische Länge, der Gasdichte ρ_g und der dynamischen Viskosität μ_g nach Gl. (3.22) ermittelt [46].

$$Re_{Tr} = \frac{\rho_g * |\vec{u}_{rel}| * D_{Tr}}{\mu_g} \quad \text{Gl. (3.22)}$$

Für Tropfen mit einer Tropfen-Reynoldszahl $Re_{Tr} < 800$ gilt nach [57] Gl. (3.23):

$$c_{Tr} = \frac{24}{Re_{Tr}} (1 + 0,15 * Re_{Tr}^{0,687}) \quad \text{Gl. (3.23)}$$

und für $Re_{Tr} > 800$ Gl. (3.24):

$$c_{Tr} = 0,44 \quad \text{Gl. (3.24)}$$

Die angreifende Gewichtskraft und Auftriebskraft F_{gew} wird mit dem Tropfenvolumen V_{Tr} , der Tropfendichte ρ_{Tr} und der Gasdichte nach Gl. (3.25) bestimmt.

$$\vec{F}_{gew} = V_{Tr} * (\rho_{Tr} - \rho_g) * \vec{g} \quad \text{Gl. (3.25)}$$

Durch Umformen von Gl. (3.19) und Einsetzen von Gl. (3.20) und Gl. (3.25) erhält man für die zeitliche Geschwindigkeitsänderung des Tropfens du_{Tr}/dt .

$$\frac{d\vec{u}_{Tr}}{dt} = \frac{\frac{3}{4} * \frac{c_{Tr} * \rho_g * (\vec{u}_g - \vec{u}_{Tr})^2}{D_{Tr}} + (\rho_{Tr} - \rho_g) * \vec{g}}{\rho_{Tr}} \quad \text{Gl. (3.26)}$$

Durch Einsetzen von Gl. (3.22) in Gl. (3.26) und erneutes Umformen ergibt sich Gl. (3.27), welche nach Integration die Tropfengeschwindigkeit beschreibt.

$$\frac{d\vec{u}_{Tr}}{dt} = \frac{3}{4} * \frac{\mu_g * c_{Tr} * Re_{Tr}}{\rho_{Tr} * D_{Tr}^2} * (\vec{u}_g - \vec{u}_{Tr}) + \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_{Tr}}\right) * \vec{g} \quad \text{Gl. (3.27)}$$

Den Bewegungsvektor erhält man durch erneute Integration der Tropfengeschwindigkeit:

$$\frac{d\vec{x}_{Tr}}{dt} = \vec{u}_{Tr} \quad \text{Gl. (3.28)}$$

Auf dieser Bewegungsgleichung beruhen die in Abbildung 8 dargestellten Berechnungen der Tropfenbewegung von Fischer in [58]. Deutlich erkennbar ist die Tropfenablenkung durch den Abgasmassenstrom. Dabei erfahren kleinere Tropfen erwartungsgemäß eine größere Abdrift als größere Tropfen.

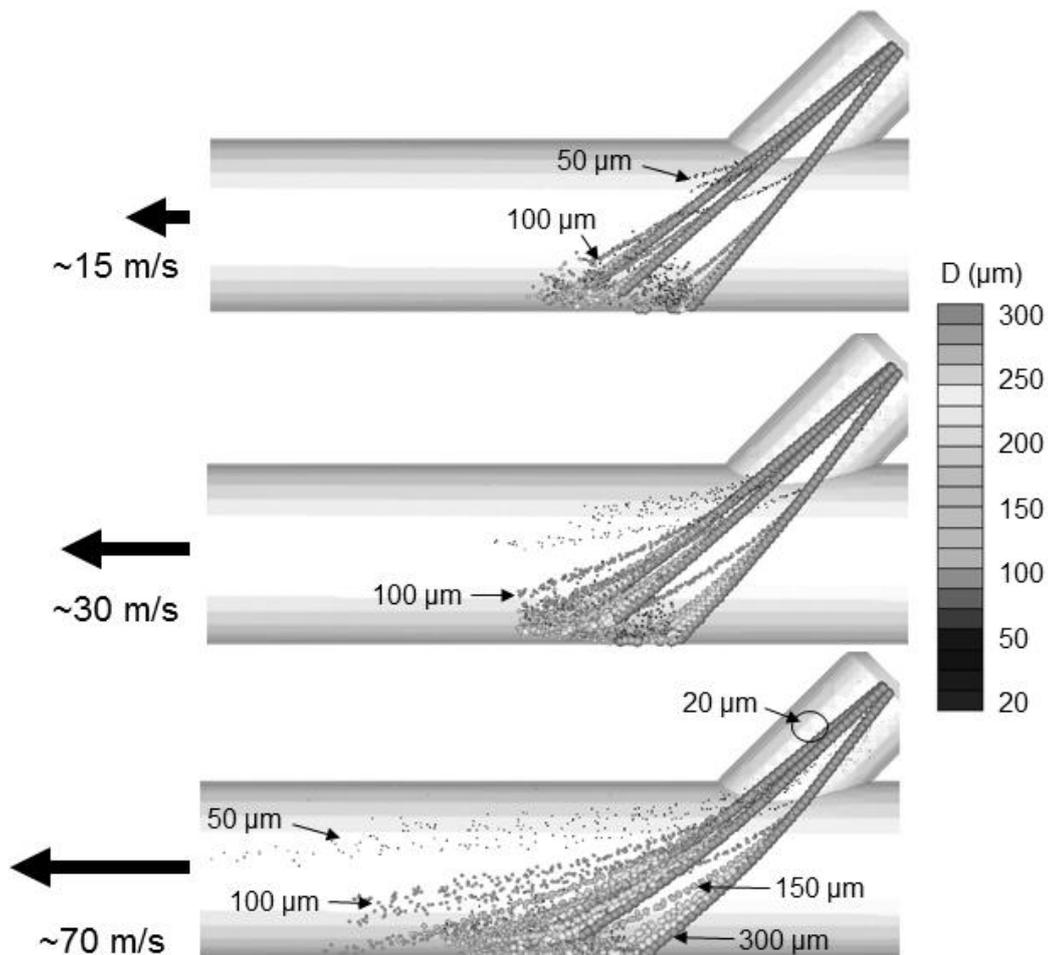


Abbildung 8: Beschreibung der Tropfenbewegung in einem Gasstrom nach Fischer [58]

3.3.2 Tropfenverdunstung

Der zeitliche Verlauf der Ammoniakaufbereitung aus dem sich im Abgasstrom bewegenden HWL-Tropfen ist von entscheidender Bedeutung für einen möglichst effizienten Betrieb eines SCR-Systems im Fahrzeugeinsatz. Unter Umständen gelangen unvollständig aufbereitete Flüssiganteile des primären HWL-Sprays in den Eintritt des Katalysators und können so die Wirksamkeit des Systems reduzieren [59].

Die Verdunstungsgeschwindigkeit eines Tropfens wird durch eine möglichst große Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und dem umgebenden Gas unterstützt und durch eine möglichst feine Zerstäubung erreicht. Die Qualität dieser Zerstäubung kann z.B. durch den mittleren Durchmesser nach Sauter (SMD) quantifiziert werden, der das Verhältnis vom Volumen zur Oberfläche des Tropfenkollektivs angibt. Neben den Eigenschaften der Flüssigkeit haben auch die Eigenschaften des umgebenden Gases einen großen Einfluss auf die Verdampfung [60].

Bei der Tropfenverdunstung von Sprays in einem heißen Abgasstrom treten Wärme- und Stoffaustausch simultan auf. Die dem Tropfen vom umgebenden Abgas zugeführte Wärme wird dabei zur Aufheizung und Verdunstung des Tropfens benötigt. Die Triebkraft für die Verdunstung ist im Allgemeinen der Konzentrationsunterschied von der Tropfenoberfläche hin zum umgebenden Gasraum. Das bedeutet, dass der bei der Verdunstung entstehende Wasserdampf durch Diffusion und Konvektion in das Abgas transportiert wird. Wärme- und Stofftransport sind maßgeblich beeinflusst von der Tropfen-Reynoldszahl, welche wiederum stark vom Tropfendurchmesser als charakteristischer Länge abhängt. Während der Tropfenlebensdauer im heißen Abgasstrang bleiben weder die Relativgeschwindigkeit zum Abgas noch die Tropfengröße konstant. Die Beschleunigung oder Verzögerung eines Tropfens im Gasstrom ist dabei abhängig von der Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gas sowie dem Widerstandsbeiwert [61].

Für den Fall, dass die Temperatur des Abgases über der Temperatur des HWL-Tropfens liegt, stellt sich zunächst eine Aufheizphase ein. Zu diesem Zeitpunkt ist die Verdunstung an der Oberfläche noch gering. Nach einer gewissen Verweilzeit des Tropfens im Abgas erreicht der Tropfen einen stationären Gleichgewichtszustand. Das heißt, die gesamte dem Tropfen zugeführte Wärmemenge wird zum Verdunsten des Fluids aufgebracht, und der Tropfen erfährt keine weitere Temperaturerhöhung. .

Steinbach beschreibt in [61], dass die instationäre Tropfenaufheizphase deutlich kürzer ausfällt als der stationäre Verdunstungsvorgang.

Als vereinfachte Annäherung für die stationäre Tropfenverdampfung kann bei konstanter Wärmezufuhr aus der Umgebung angenommen werden, dass das Quadrat des Durchmessers linear abnimmt. Nach dieser Vereinfachung ist die Verdampfungszeit quadratisch proportional zum initialen Tropfendurchmesser, siehe Gl. (3.29) [62] [63]. K_v ist darin die fluidspezifische Verdunstungskonstante.

$$D_{Tr}^2 = D_{Tr_0}^2 - K_v * t \quad \text{Gl. (3.29)}$$

Fischer beschreibt in [58], dass die Verdampfung des Wassers aus dem HWL-Tropfen sehr gut mit dem D^2 -Modell aus Gl. (3.29) abgebildet werden kann. Nach erfolgter Verdampfung des Wassers aus dem Tropfen erfolgt die thermolytische Zersetzungsreaktion des Harnstoffs.

Weiters wird in [58] die zeitliche Tropfenverdampfung von HWL für verschiedene Durchmesserklassen diskutiert. Ein charakteristischer Knick im quadrierten Durchmesser hat seine Ursache in den stark unterschiedlichen Partialdrücken von Wasser und Harnstoff bei gegebener Temperatur, der dazu führt, dass anfänglich nahezu ausschließlich Wasser verdampft und erst nach dessen vollständigem Verdampfen der Harnstoff zersetzt wird [46]. So ergibt sich eine nahezu perfekte zeitliche Trennung in die zwei Teilprozesse Wasserverdampfung und anschließender Thermolyse.

Wozniak beschreibt in [64] einen Verdunstungsansatz, der sich aus den allgemeinen Massen- und Wärmebilanzen ableitet. Für diesen Ansatz werden folgende Vereinfachungen getroffen:

- Der Tropfen ist von sphärischer Form
- Die Temperatur innerhalb des Tropfens ist homogen und konstant
- Die Temperatur des umströmenden Gases ist homogen und konstant
- Wärmeübertragung durch Wärmestrahlung sei vernachlässigbar

Zudem wird angenommen, dass die Temperatur des umströmenden Gases höher ist als die Temperatur des Tropfens. Somit gibt das Abgas einen Teil seiner gespeicherten Wärmemenge an den Tropfen ab. Dieser Wärmeübergang erfolgt innerhalb einer dünnen Grenzschicht, welche sich über der Tropfenoberfläche befindet und in der Grenzschichttheorie z.B. in [65] behandelt wird. Die Intensität des Wärmeübergangs am Tropfen, welcher konvektiv und durch Wärmeleitung erfolgt, hängt vom Temperaturgefälle in dieser Grenzschicht und dem Wärmeübergangskoeffizienten k_w ab. Der Wärmeübergangskoeffizient hängt wiederum von den Eigenschaften des Gases und der Relativgeschwindigkeit zwischen dem injizierten Tropfen und dem Gas ab.

Ranz und Marshall leiten in [66] aus Verdampfungsversuchen an verschiedenen Tropfen mithilfe der Wärmeleitfähigkeit λ_g , der Reynolds-Zahl Re und der Prandtl-Zahl Pr folgenden Zusammenhang zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten k_w nach Gl. (3.30) ab:

$$Nu_{(t)} \equiv \frac{k_w * D_{Tr(t)}}{\lambda_g} = 2 + 0,6 * Re_{(t)}^{\frac{1}{2}} * Pr^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. (3.30)}$$

Wobei sich die Prandtl-Zahl Pr mit der dynamischen Viskosität des Gases η_g , der spezifischen Wärmekapazität c_p und erneut der Wärmeleitfähigkeit λ_g nach Gl. (3.31) bestimmen lässt.

$$Pr = \frac{\mu_g * c_p}{\lambda_g} \quad \text{Gl. (3.31)}$$

Der dem Tropfen durch Konvektion zugeführte Wärmestrom Q_{zu} Gl. (3.32) ist im stationären Zustand identisch mit der Gesamtwärme, die für den Phasenübergang des Tropfens pro Zeiteinheit aufgebracht werden muss, Gl. (3.33). Der gesamte Wärmestrom der stationären Tropfenverdunstung Q_{ab} wird demnach durch das Produkt des Masseverluststroms und der spezifischen Verdampfungswärme $h_{(T)}$ bestimmt.

$$\dot{Q}_{zu} = k_w(t) * A_{Ob} * (T_g - T_{Tr}(t)) \quad \text{Gl. (3.32)}$$

$$\dot{Q}_{ab} = \frac{\partial m_{Tr}}{\partial t} * h_{(T)} \quad \text{Gl. (3.33)}$$

Abbildung 9 zeigt die diesem Ansatz zu Grunde liegende Wärmebilanz in grafischer Form. Der dem Tropfen durch das Abgas zugeführte Wärmestrom \dot{Q}_{zu} ist gleich groß, wie die Wärmemenge \dot{Q}_{ab} die für den Phasenübergang benötigt wird.

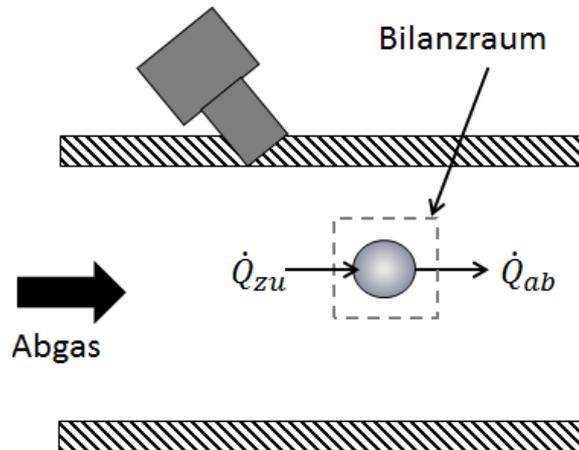


Abbildung 9: Wärmebilanz eines Tropfens in einem umgebenden Gasstrom

Da die Verdunstung aber nicht nur allein durch die Wärmezufuhr vom Abgas, sondern vielmehr durch die Diffusion der entstandenen Gasphase in das Abgas limitiert ist, wird im Folgenden ein Ansatz erläutert, der diese Diffusion mithilfe eines Massenübergangskoeffizienten k_M beschreibt.

Nusselt beschreibt, dass die Verdunstung als Diffusionserscheinung in einer dünnen Grenzschicht zwischen Tropfen und Umgebungsgas stattfindet, solange die relative Feuchtigkeit des umgebenden Gases <1 ist. Wird der Tropfen von diesem Gas umströmt, so wird ständig Gas mit geringer Feuchte zugeführt, was die Verdunstung im Vergleich zum ruhenden Gas verbessert. Aus Versuchen mit Tropfen verschiedener Flüssigkeiten und Durchmesserklassen gewannen Ranz und Marshall in [66] die dimensionslose Gleichung Gl. (3.34), welche zur Berechnung des Massenübergangskoeffizienten k_M herangezogen werden kann. Gl. (3.34) beschreibt mithilfe des Diffusionskoeffizienten D , der Reynolds-Zahl Re und der Schmidt-Zahl Sc in gleicher Art und Weise den Massenübergang wie Gl. (3.29) den Wärmeübergang [64, 67].

$$Sh_{(t)} \equiv \frac{k_M * D_{Tr(t)}}{D} = 2 + 0,6 * Re_{(t)}^{\frac{1}{2}} * Sc^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. (3.34) [64]}$$

Dabei bestimmt sich die Schmidt-Zahl Sc nach Gl. (3.35),

$$Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g * D} \quad \text{Gl. (3.35)}$$

Für den Diffusionskoeffizient D für Wasserdampf in Luft gilt nach Schirmer [68] Gl. (3.36).

$$D_{(T,p)} = 22,2 * 10^{-6} * \left(\frac{T}{T_0}\right) * \frac{p_0}{p} \quad \text{Gl. (3.36)}$$

Nach der Berechnung des Massenübergangskoeffizienten k_M ist die molare Verlustrate des Tropfenfluids an dessen Oberfläche gemäß Gl. (3.37) bestimmbar, wobei die relative Feuchte des umgebenden Gases X_g und der Sättigungsdampfdruck p_v der Flüssigkeit berücksichtigt werden.

$$N_{Tr(t)} = k_{M(t)} * \left[\frac{p_v(T_{Tr,t})}{R * T_{Tr(t)}} - \frac{X_g * p_v(T_g)}{R * T_g} \right] \quad \text{Gl. (3.37) [64]}$$

Gl. (3.37) unterliegt der Voraussetzung, dass sich unmittelbar über der Tropfenoberfläche der Sättigungsdampfdruck der Tropfenflüssigkeit bei der Temperatur T des Tropfens einstellt und die Feuchtigkeit in der Tropfenumgebung konstant ist.

Für den Masseverlust des Tropfens erfolgt eine sehr ähnliche Betrachtung wie beim Wärmeübergang an einem Tropfen, Gl. (3.32). Der zeitliche Masseverlust des Tropfens berechnet sich nach Gl. (3.38). Die Diffusion der Gasphase in das Abgas erfolgt an der Tropfenoberfläche A_{Ob} und wird quantitativ beeinflusst durch den Massenübergangskoeffizienten k_M und den Term für die Triebkraft der Diffusion (Ausdruck in eckiger Klammer in Gl. (3.38)). Mithilfe der molaren Masse des verdunstenden Fluids kann der zeitliche Masseverlust des Tropfens dargestellt werden.

$$\frac{dm_{(t)}}{dt} = - \frac{k_M}{R} \left[\frac{p_v(T_{Tr,t})}{T_{Tr(t)}} - \frac{X_g * p_v(T_g)}{T_g} \right] * A_{Ob(t)} * M_{H_2O} \quad \text{Gl. (3.38) [64]}$$

Steinbach [61] und Birkhold [55] zeigen in Abbildung 10 den Masseverlust eines Wasser- und eines HWL-Tropfens als Funktion der Zeit. Beim Wassertropfen kommt es dabei zu einer vollständigen Verdampfung, während beim HWL-Tropfen lediglich das Wasser ausdampft und der Harnstoff als Rest verbleibt. Der Unterschied der

zeitlichen Massenabnahme kommt von der Dampfdruckabsenkung in der Mischung durch den gelösten Harnstoff und wird z.B. von Steinbach in [61] beschrieben.

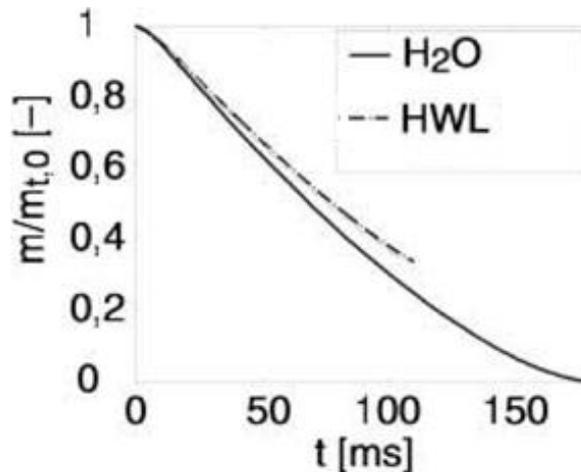


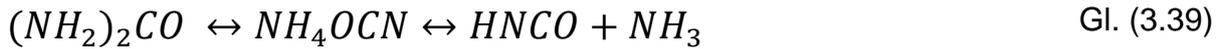
Abbildung 10: Zeitlicher Verlauf der Tropfenmasse als Funktion der Verdampfungszeit für $T_g = 600$ K, $T_{Tr} = 300$ K, $u_{rel} = 0$ m/s und $D_{Tr,0} = 70$ μ m [61]

Im Kapitel 3.3.5 sind in Abbildung 19 nach Gl. (3.54) bis Gl. (3.56) berechnete Dampfdruckkurven für Wasser und HWL in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses vergleichend dargestellt und bestätigen das beobachtete Verhalten.

3.3.3 Kinetik der Ammoniakaufbereitung

In diesem Abschnitt werden die ablaufenden Mechanismen und Reaktionen der thermischen Harnstoffzersetzung und der Hydrolyse von Isocyanensäure betrachtet.

Nach der Einbringung in den Abgasstrom werden die Tropfen durch konvektiven Wärmeübergang vom Abgas aufgeheizt, und die Tropfenverdunstung beginnt. Zunächst verdunstet das Wasser und es bleibt Harnstoff zurück. Die direkte Zersetzung einer wässrigen Harnstofflösung ohne eine vorherige Entmischung in die Einzelkomponenten findet nach [69] nur in sehr geringem Umfang statt. Es gilt als abgesichert, dass Harnstoff hauptsächlich in zwei Reaktionsschritten, der Thermolyse nach Gl. (3.17) und einer Folgereaktion, der Hydrolyse nach Gl. (3.18) zersetzt wird, wobei die Thermolyse noch aus einem Zwischenschritt, der Umlagerung von Harnstoff zu Ammoniumcyanat nach Gl. (3.39), besteht [70] [71] [72]. Die thermische Zersetzung ist bereits bei festförmigem Harnstoff ab ca. 80°C zu beobachten und wird mit zunehmender Temperatur immer schneller [73] [74].



Für die quantitative Beschreibung der thermolytischen Harnstoffzersetzung nach Gl. (3.17) kommt ein Potenzansatz nach Gl. (3.40) zur Anwendung. Dieser Potenzansatz beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit r als Funktion der Geschwindigkeitskonstante $k_{Therm(T)}$ und des Einflusses der Eduktkonzentration c_{HS} .

$$r_{(k,c_{HS})} = k_{Therm(T)} * c_{HS}^n \quad \text{Gl. (3.40)}$$

Da für die Thermolyse die stöchiometrische Verhältniszahl des Eduktes -1 ist, siehe Gl. (3.17), ergibt sich für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Harnstoff Gl. (3.41):

$$\frac{dc_{HS_0}}{dt} = -k_{Therm(T)} * c_{HS}^1 \quad \text{Gl. (3.41)}$$

Die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach Arrhenius erfolgt nach Gl. (3.42).

$$k_{Therm(T)} = k_0 * e^{\left(-\frac{E_A}{R*T}\right)} \quad \text{Gl. (3.42)}$$

E_A stellt dabei die in Kapitel 3.2 beschriebene erforderliche Aktivierungsenergie einer Reaktion dar, k_0 den präexponentiellen Faktor als Produkt der Stoßzahl und des Orientierungsfaktors und R die allgemeine Gaskonstante.

Yim et al. beschreiben in [75] sowohl die Kinetik der thermolytischen Harnstoffzersetzung, als auch die der Hydrolyse von Isocyan säure. Dabei wird ein Reaktorsystem verwendet, das aus zwei getrennten Reaktoren besteht: Zum einen ist dies ein mit Glasperlen gefüllter Festbettreaktor, in welchem die thermische, nicht-katalysierte Zersetzung stattfindet. Der andere Reaktor wurde mit Kupferzeolith-Pellets gefüllt, die als Katalysator, primär für die Hydrolyse, dienen. Die Ergebnisse von Yim et al. , siehe Tabelle 3 werden in unabhängig durchgeführten Untersuchungen von Wurzenberger et al. [76] bestätigt.

Basierend auf den thermogravimetrischen Untersuchungen von Schütte [77] und Herr [78] wurde eine Abschätzung der reaktionskinetischen Parameter für die Ther-

molyse durchgeführt und führt ebenfalls zu einer zufriedenstellenden Übereinstimmung mit [75].

Tabelle 3: Geschwindigkeitsansätze für die Thermolyse von Harnstoff und die Hydrolyse von Isocyan-säure, nicht-katalysiert, nach Yim et al. [75]

$$k_{Therm} = 4,9 * 10^3 * \exp\left(-\frac{23066}{R * T}\right) \quad \left[\frac{1}{s}\right]$$

$$k_{Hydr} = 2,5 * 10^5 * \exp\left(-\frac{62220}{R * T}\right) \quad \left[\frac{1}{s}\right]$$

Abbildung 11 zeigt gegenüberstellend die reaktionskinetischen Parameter für die Thermolyse und Hydrolyse nach Arrhenius in linearisierter Form, siehe Gl. (3.43). Dabei entspricht die Geradensteigung dem Quotient aus Aktivierungsenergie und der allgemeinen Gaskonstante und der Achsenabschnitt auf der y-Achse dem natürlichen Logarithmus des präexponentiellen Faktors k_0 .

$$\ln(k) = -\frac{E_A}{R} * \frac{1}{T} + \ln(k_0) \quad \text{Gl. (3.43)}$$

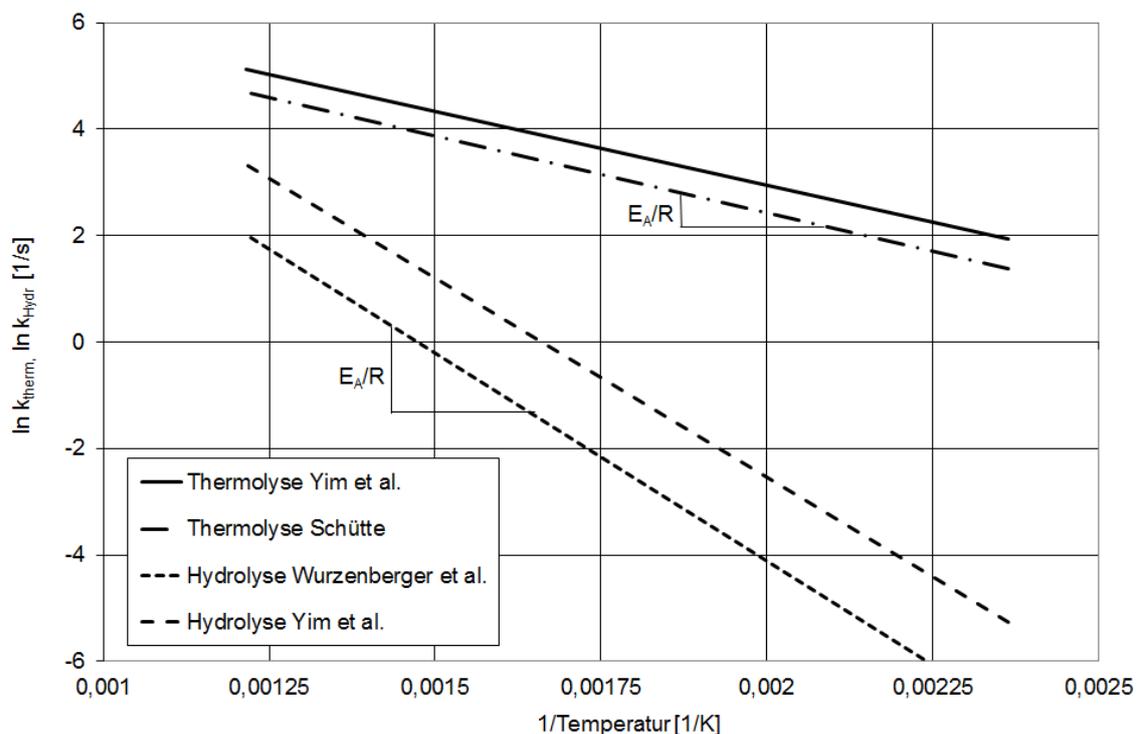


Abbildung 11: Vergleichende Darstellung kinetischer Daten in linearisierter Arrhenius-Form

Die entstehenden bzw. die aufzubringenden Reaktionswärmen berechnen sich aus der Differenz der Standardbildungsenthalpien der Produkte und der Edukte nach Gl. (3.44)

$$\Delta H_{Reakt} = \sum H^0_{Produkte} - \sum H^0_{Edukte} \quad \text{Gl. (3.44)}$$

Mit einer Standardbildungsenthalpie von -333 kJ/mol für Harnstoff, -46,1 kJ/mol für Ammoniak und -101,7 kJ/mol für Isocyan-säure aus [79] und [80] ergibt sich unter Anwendung von Gl. (3.44) somit eine Reaktionswärme von +185 kJ/mol, die für die thermolytische Zersetzung von Harnstoff notwendig ist.

Die bei der Thermolyse frei werdende, äußerst reaktive Isocyan-säure (HNCO) reagiert in der angestrebten Reaktion nach Gl. (3.18) mit dem im Abgas vorliegenden Wasserdampf zu Ammoniak und Kohlendioxid. Da im motorischen Abgas eine mehr als ausreichende Menge an Wasserdampf vorhanden ist, gilt Wasser für diese Reaktion als nicht-limitierend und die Reaktion wird als eine Reaktion pseudo-erster Ordnung behandelt. Diese hydrolytische Teilreaktion nach Gl. (3.45) wird in der Literatur als wesentlich langsamere Reaktion in der gesamten Ammoniakaufbereitung beschrieben [9] [81].

$$\frac{dc_{HNCO}}{dt} = -k_{Hydr(T)} * c_{HNCO}^1 \quad \text{Gl. (3.45)}$$

Für die Reaktionsenthalpie der Hydrolyse nach Gl. (3.18) gilt ebenfalls Gl. (3.44). Als Standardbildungsenthalpie kommen dabei für Wasser -242 kJ/mol und für Kohlendioxid -393,8 kJ/mol zur Anwendung. Somit ergibt sich für die exotherme Hydrolyse von Isocyan-säure eine frei werdende Reaktionswärme von -96,2 kJ/mol.

3.3.4 Bildung unerwünschter Spezies

Die thermische Zersetzung von Harnstoff kann neben dem gewünschten Reduktionsmittel Ammoniak zu weiteren unerwünschten Nebenprodukten, wie z.B. Biuret, Triuret, Ammoniumisocyanat und auch Cyanursäure führen. Diese Nebenprodukte werden in den meisten Fällen dann gebildet, wenn die Wärmezufuhr sehr langsam erfolgt [82]. In vielen Nebenreaktionen spielt die sehr reaktive Isocyan-säure eine ent-

scheidende Rolle. Schaber et al. [83] und Stradella et al. [84] geben neben der gewünschten Bildung von Ammoniak, abhängig vom Temperaturbereich, weitere Reaktionswege an, die nachstehend beschrieben werden.

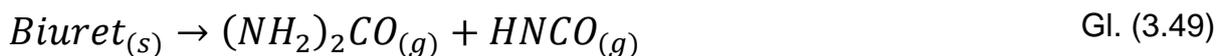
Erfolgt während der Harnstoffzersetzung eine zu langsame Wärmezufuhr, kann verbleibender Harnstoff mit bereits gebildeter Isocyanensäure zu Biuret nach Gl. (3.46) reagieren [85].



Biuret selbst kann nach Gl. (3.47) ab 175°C gemeinsam mit primär gebildeter Isocyanensäure zu Cyanursäure (CYA) weiter reagieren. Diese kann jedoch auch in Gegenwart metallischer Oberflächen oder durch rasche Wärmezufuhr durch eine Trimerisierung von Isocyanensäure gebildet werden, Gl. (3.48).



Ab 190° C wird dann ein deutlicher Anstieg gasförmiger Produkte festgestellt, woraus auf die beginnende thermische Zersetzung von Biuret geschlossen wird. Die maßgeblich verantwortliche Reaktion für die erhöhte Gasbildung ist laut Schaber et al. [83] in Gl. (3.49) beschrieben.



Da Harnstoff in diesem Temperaturbereich sehr instabil ist, wird er unmittelbar gemäß Gl. (3.17) zu Ammoniak und Isocyanensäure thermolysiert. Weitere Reaktionswege können auch zur Bildung von Ammelin, Ammelid, Melamin und Cyamelid führen [82] [86] [87]. Abbildung 12 zeigt die verschiedenen bekannten Reaktionspfade und die entsprechenden Temperaturbereiche, in denen mit der Bildung von Nebenprodukten zu rechnen ist.

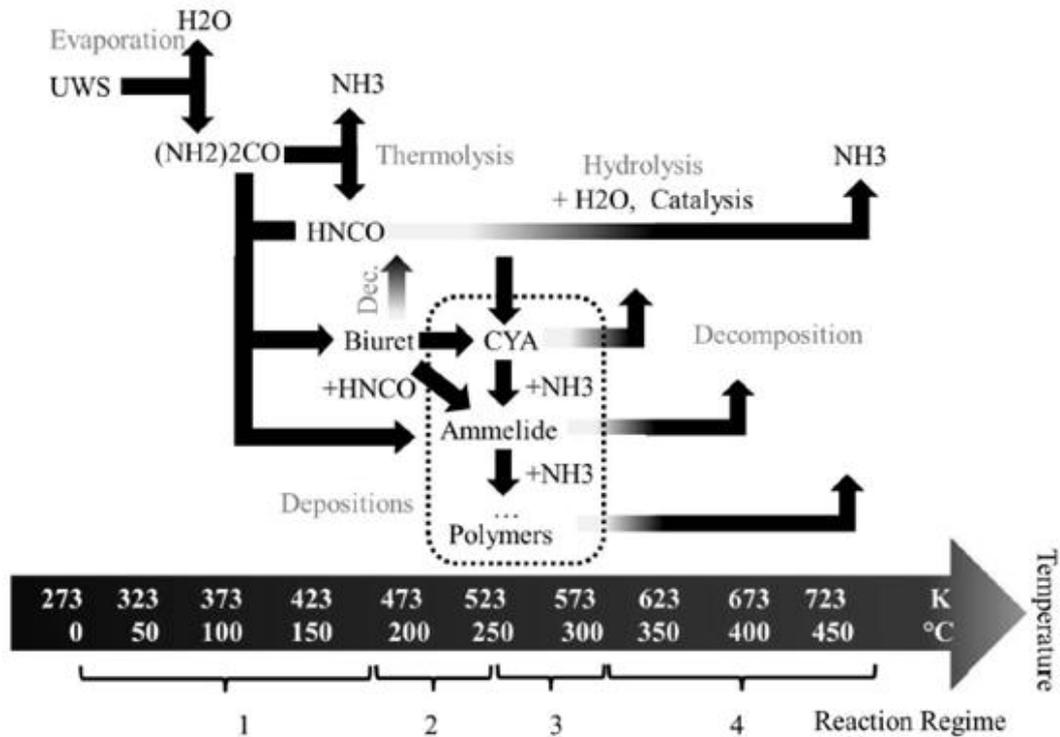


Abbildung 12: Reaktionspfade nach der thermischen Harnstoffzersetzung [83]

3.3.5 Tropfen/Wand-Wechselwirkungen

Die Interaktion zwischen der heißen Wand des Abgasrohres und den auftreffenden AdBlue[®]-Tropfen ist von großer Bedeutung für die Zersetzung der Harnstoffwasserlösung. Beim Auftreffen von Tropfen auf eine Oberfläche können verschiedene Effekte stattfinden. Diese Effekte werden in einschlägiger Literatur häufig als Regime bezeichnet und werden z.B. von Bai und Gosman in [88] ausführlich beschrieben. Abbildung 13 zeigt schematisch den Aufprall eines Tropfens an einer Wand.

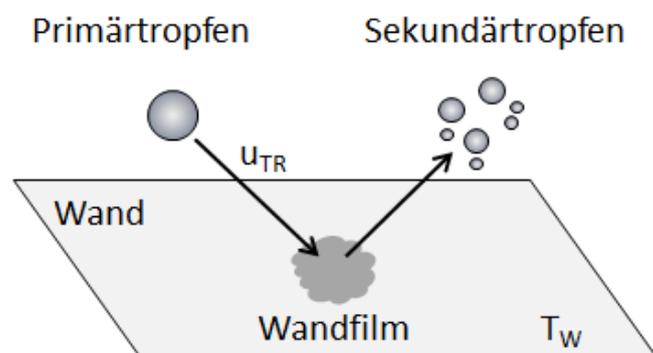


Abbildung 13: Tropfenaufprall an einer Wand

Nachfolgend sollen die wichtigsten Regime vorgestellt werden, wobei noch mehrere Übergangs-Regime existieren, die zur Vereinfachung in dieser Aufzählung unerwähnt bleiben.

Deposition

Im Deposition-Regime dominiert die Adhäsion des Tropfens an der Oberfläche, wobei mit steigender Tropfengeschwindigkeit der anhaftende Tropfen seine sphärische Form verliert und einen linsenförmigen Film ausbildet. An einer bereits benetzten Oberfläche verbindet sich der Tropfen mit dem bestehenden Wandfilm. Im Gegensatz dazu tritt an einer heißen Oberfläche Sieden auf, welches bei noch höherer Temperatur in das Breakup-Regime übergeht.

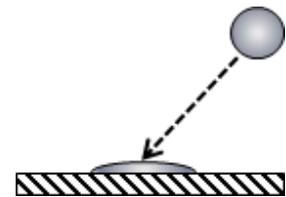


Abbildung 14: Deposition

Break-up

Das Break-up-Regime beschreibt wie das Splash-Regime einen Zerfall der primären Tropfen in Sekundärtropfen. Im Unterschied zu Splash beschreibt dieses Regime jedoch den thermisch initiierten Zerfall an einer heißen Oberfläche mit einer wesentlich geringeren Aufprallgeschwindigkeit.

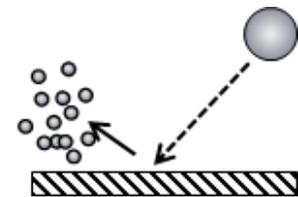


Abbildung 15: Break-up

Splash

Das Splash-Regime beschreibt den Zerfall des primären Tropfenspektrums in kleinere Tropfen an einer kalten Oberfläche, die dabei trocken oder nass sein kann. Auslöser für den Tropfenzerfall ist die hohe kinetische Energie des Tropfens.

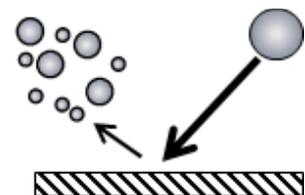


Abbildung 16: Splash

Rebound

Im Rebound-Regime erfolgt bei einer sehr geringen Tropfengeschwindigkeit ein Abprallen an einer nassen Oberfläche aufgrund eines zwischen Film und Tropfen eingeschlossenen Gaspolsters, welches den Kontakt verhindert. An einer heißen und trockenen Oberfläche verhindert ein Dampfpolster den direkten Kontakt zwischen Wand und Tropfen, und der Tropfen prallt zurück. Dieses Phänomen ist weitläufig als Leidenfrost-Effekt bekannt.

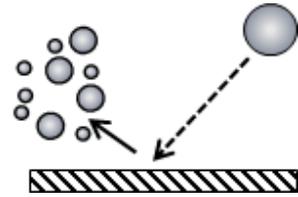


Abbildung 17: Rebound

Die maßgeblich bestimmenden Einflussgrößen auf die Prozesse der Tropfen/Wand-Interaktion sind bei den Tropfeneigenschaften [46]:

- Durchmesser D_{Tr}
- Geschwindigkeit u_{Tr}
- Dichte ρ_{HWL}
- Oberflächenspannung σ_{HWL}
- Dynamische Viskosität μ_{HWL}
- Siedetemperatur T_{siede}

Bei den Eigenschaften der Wand sind folgende Größen relevant:

- Wandtemperatur T_W
- Dichte ρ_W
- Wärmeleitfähigkeit λ_W
- Wärmekapazität $c_{p,W}$
- Mittlere Rauigkeit R_a
- Gemittelte Rautiefe R_z
- Wandfilmdicke h_{WF}

Die Stoffeigenschaften der Wand beeinflussen den Wärmeübergang zwischen Wand und Tropfen und damit die effektive Wandtemperatur an der Kontaktstelle. Bei der Beschreibung des Sprays kommen noch die Wiederholrate der Einspritzung und die Tropfendichte im Spray hinzu. Da jedoch die Tropfenkonzentration im Spray vergleichsweise gering ist, werden diese Größen hier nicht berücksichtigt. Gravitationskräfte sowie die Eigenschaften des umgebenden Gases und die dadurch ausgeübten Kräfte können hier vernachlässigt werden [46].

Die oben beschriebenen Einflussgrößen können zu dimensionslosen Kennzahlen zusammengefasst werden, was den Vorteil mit sich bringt, dass sich die Anzahl an Einflussgrößen verringert, und zumeist auch eine Abgrenzung der auftretenden physikalischen Effekte zufriedenstellend möglich ist.

Die Weberzahl We , nach Gl. (3.50) ist der Quotient aus der kinetischen Energie $E_{kin Tr}$ eines Tropfens und seiner Oberflächenspannung σ . Sie ist somit eine Kenngröße für die Stabilität des Tropfens gegenüber Aufprallvorgängen.

$$We = \frac{\rho_{HWL} * u_{rel}^2 * D_{Tr}}{\sigma_{HWL}} \quad \text{Gl. (3.50)}$$

Das Verhältnis von Trägheitskräften und viskosen Kräften wird in der Tropfen-Reynoldszahl Re_{Tr} nach Gl. (3.22) beschrieben. Die viskosen Kräfte wirken Schwingungen und Ausbreitung des Tropfens zu einem Wandfilm beim Wandkontakt entgegen.

Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl von Kombinationen der erwähnten Kenngrößen wie z.B. die Laplace-Zahl. Die Weberzahl und die Tropfen-Reynoldszahl ergeben nach Mundo et al. [89] und Kuhnke et al. [90] die für die Regimeeinteilung relevante Kennzahl K , Gl. (3.51).

$$K = We^{\frac{1}{2}} * Re_{Tr}^{\frac{1}{4}} \quad \text{Gl. (3.51)}$$

Der Einfluss der Wandtemperatur wird meistens über das Verhältnis der Wandtemperatur zur Siedetemperatur des Fluids nach Gl. (3.52) angegeben. Physikalische Phänomene lassen sich beim Tropfenaufprall auf heiße Oberflächen mit der Leidenfrosttemperatur zwar hinreichend gut abgrenzen, doch hat sich das Temperaturverhältnis T^* bei der Beschreibung des Wandtemperatureinflusses durchgesetzt. Be-

gründet wird dies durch eine sehr gute Kenntnis der Druckabhängigkeit der Siedetemperatur und der damit breiteren Anwendungsmöglichkeit [46].

$$T^* = \frac{T_W}{T_{siede}} \quad \text{Gl. (3.52)}$$

Kuhnke et al. [90] verwendet in seiner Regimeeinteilung in Abbildung 18 die Kennzahl K nach Gl. (3.51) und das Temperaturverhältnis T^* nach Gl. (3.52) zur Beschreibung der Regimegrenzen. Seine Einteilung beruht auf umfangreichen Untersuchungen und Literaturdaten und ist in Abbildung 18 gezeigt. Die zugrunde liegenden Untersuchungen wurden dabei mit Kraftstoffen und Alkoholen durchgeführt. Das kritische Temperaturverhältnis T_{crit}^* wird bei 1,1 angenommen und bildet jene Grenze, unter der es zu einem Übergang der Regime und somit zu einer Anlagerung des Fluids an der Wand kommt [90].

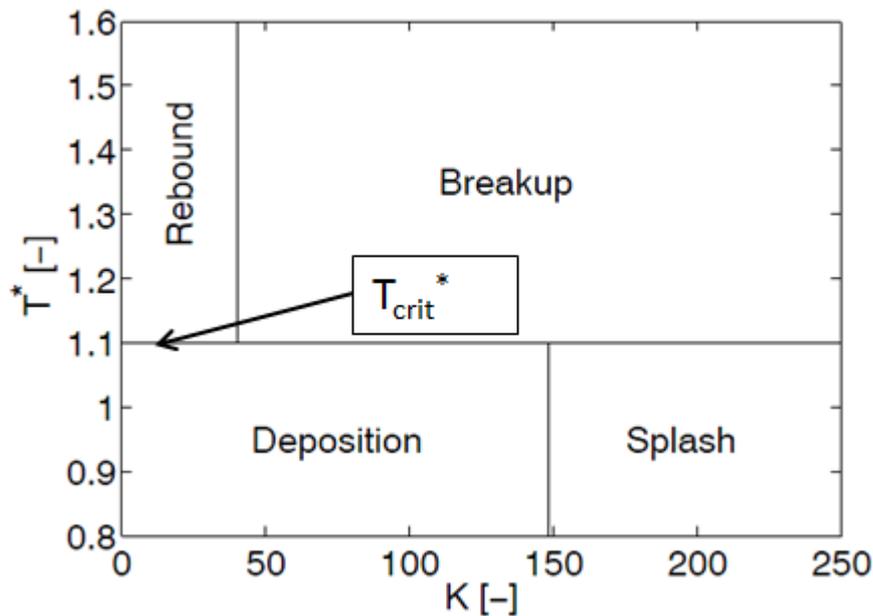


Abbildung 18: Regimeeinteilung nach Kuhnke et al. [91]

Diese Regimeeinteilung erlaubt es, mithilfe der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Ermittlung der Tropfenbewegung im Strömungsfeld die Kennzahl K zu ermitteln und mit dem Temperaturverhältnis T^* das Verhalten vorherzusagen.

Das Modell von Kuhnke wurde ursprünglich für den Einsatz für Benzindirekteinspritzungen entwickelt. Die Ergebnisse sind trotz ähnlicher Tropfengrößen zwischen 50 μm und 200 μm und Geschwindigkeiten von 5 m/s bis 25 m/s jedoch nicht ohne An-

passung auf Wasser und HWL übertragbar. Im Speziellen besitzt das kritische Temperaturverhältnis T_{crit}^* für HWL keine Gültigkeit [46].

In handelsüblichem AdBlue[®] mit 32,5 Gew.-% Harnstoff ist aufgrund des geringen Dampfdrucks des reinen Harnstoffs mit einer höheren Siedetemperatur zu rechnen als bei reinem Wasser.

Der Dampfdruck von Harnstoff wird in [55] durch einen einfachen Exponentialansatz nach Gl. (3.53) beschrieben.

$$p_{HS}^0 = e^{\frac{62,419-24588}{T}} \quad \text{Gl. (3.53)}$$

Der Dampfdruck von reinem Wasser lässt sich nach Antoine, Gl. (3.54) bestimmen

$$p_{H_2O}^0 = 10^{10,265093 - \frac{1810,94}{-28,665+T}} \quad \text{Gl. (3.54)}$$

Nach Berechnung der Stoffmengenanteile x_i von Harnstoff und Wasser unter Berücksichtigung der molaren Massen beider Komponenten ($M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$, $M_{HS} = 60 \text{ g/mol}$) lässt sich durch Anwendung des Raoult'schen und des Dalton'schen Gesetzes nach Gl. (3.55) der Dampfdruck für HWL, p_{ges} , bestimmen. Die Dampfdruckkurven in Abbildung 19 zeigen für HWL das Erreichen des Umgebungsdrucks bei einer Temperatur T_{Siede} von 377 K (Normal-Siedetemperatur).

$$p_{ges} = x_{H_2O} * p_{H_2O}^0 + x_{HS} * p_{HS}^0 \quad \text{Gl. (3.55)}$$

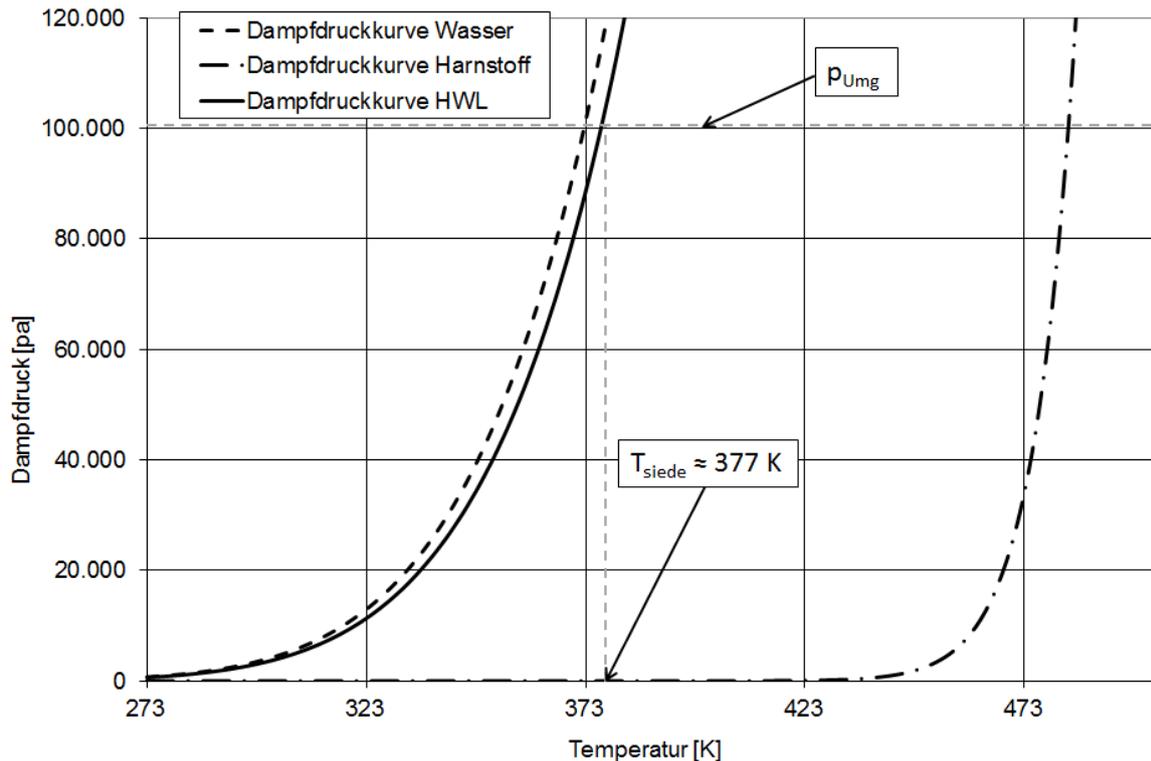


Abbildung 19: Dampfdruckkurven für Wasser, HS und HWL

Eine Anpassung der Regimeeinteilung nach Kuhnke speziell an Harnstoffwasserlösungen wird in [46] beschrieben. Dabei wird durch eine Tropfenkettenvisualisierung der Einfluss des Harnstoffanteils w_U in einer wässrigen Harnstofflösung untersucht.

Birkhold [46] beschreibt dabei die Verschiebung der Regimegrenzen bei steigendem Harnstoffanteil durch den Zusammenhang nach Gl. (3.56)

$$T_{crit}^* (w_{HS}) = 0,56 * w_{HS} + 1,19 \quad \text{Gl. (3.56)}$$

Für Wasser und HWL verschieben sich somit die Regimegrenzen von Deposition und Splash zu Rebound und Breakup hin zu einem höheren kritischen Temperaturverhältnis.

Nachfolgend zeigt Abbildung 20 die von Birkhold in [46] ermittelte Funktion und die kritischen Temperaturverhältnisse für HWL und für reines Wasser.

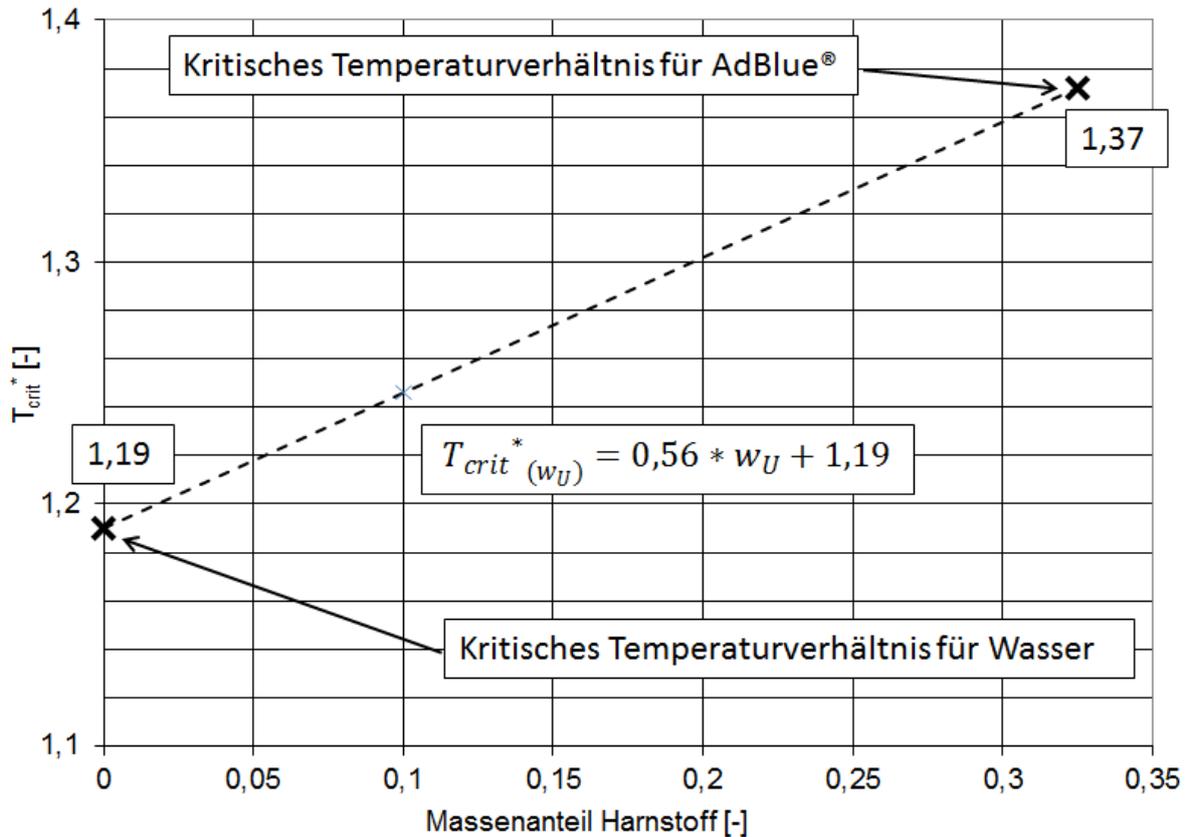


Abbildung 20: Korrelation von T_{crit}^* und dem Harnstoffanteil nach [52]

Abbildung 21 zeigt die daraus abgeleitete Verschiebung der von Kuhnke [90] beschriebenen Regimegrenzen durch Birkhold [46] für Wasser (li) und HWL (re).

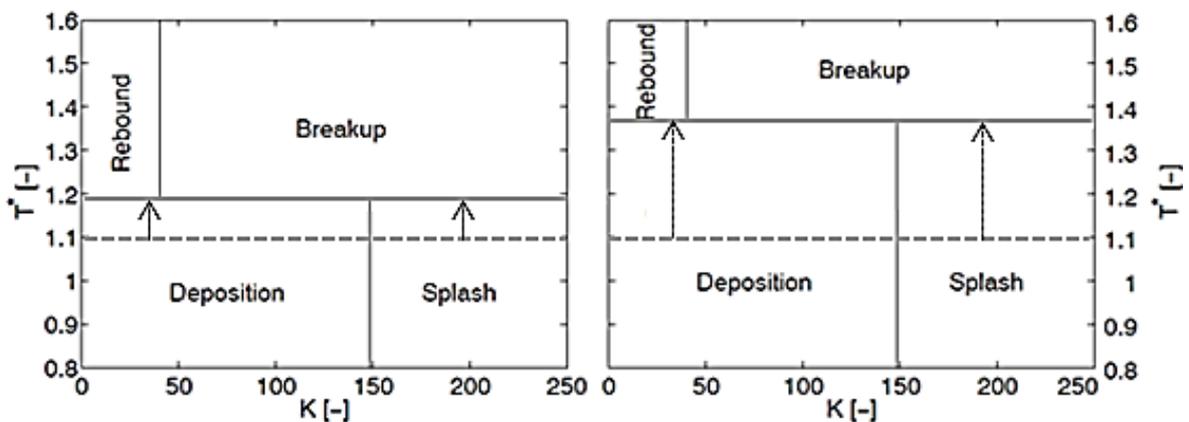


Abbildung 21: Verschiebung der Regimegrenzen für Wasser (li) und für HWL (re)

Schlussfolgerungen aus Abbildung 19 und Abbildung 20 ergeben somit eine kritische Wandtemperatur von 443 K für Wasser und für HWL von 516 K. Unterhalb dieser Wandtemperaturen und links der Regimegrenze von Deposition zu Splash ist eine Benetzung der Oberfläche zu erwarten.

3.3.6 Wärmeübergang beim Wandkontakt

Wie bereits in Kapitel 3.3.5 beschrieben, wird das Verhalten von Tropfen an einer heißen Oberfläche wesentlich durch die Wandtemperatur beeinflusst. In Abhängigkeit der Oberflächentemperatur stellen sich verschiedene Regime ein. Durch einen Wärmeübergang von den auftreffenden Tropfen kommt es jedoch zu einer Änderung der Wandtemperatur, in aller Regel zu einer Abkühlung. Wenn die Wandtemperatur an der Kontaktstelle unter eine kritische Temperatur absinkt, kommt es zu einer Wandfilmbildung. Im Folgenden wird diese Benetzung als Zustand definiert, bei welchem das Tropfenfluid an der Wand angelagert verbleibt. Diese sogenannte Übertemperatur der Wand ist definiert nach Gl. (3.57)

$$\Delta T_e = T_W - T_{siede} \quad \text{Gl. (3.57)}$$

Für einen bereits angelagerten Wandfilm werden verschiedene Wärmeübergangsregime nach Nukiyama unterschieden, Abbildung 22. Ab der Siedetemperatur nimmt die Wärmestromdichte q_s aufgrund von Konvektion mit steigender Wandtemperatur zu. Ab einer Übertemperatur ΔT_e von ca. 5 K beginnt der Bereich des Blasensiedens. Dabei bilden sich an der Grenzfläche zwischen Fluid und Wand erste Dampfblasen. Die Wärmestromdichte steigt weiter bis zu einem Maximum der Wärmestromdichte bedingt durch einen turbulenten Stofftransport durch aufsteigende Blasen innerhalb des Wandfilms. Diese maximale Wärmestromdichte wird in etwa bei einer Übertemperatur von ca. 30 K erreicht und wird auch als Nukiyama-Temperatur bezeichnet. Im nachfolgenden Übergangsbereich nimmt die Ausdehnung des isolierend wirkenden Dampfpolsters zwischen der heißen Oberfläche und dem Fluid mit zunehmender Übertemperatur zu und die Wärmestromdichte wird geringer. Das darauffolgende Minimum wird als Leidenfrostpunkt bezeichnet und ist gekennzeichnet durch ein geschlossenes Dampfpolster zwischen Wandfilmfluid und der heißen Oberfläche. Oberhalb der Leidenfrost-Temperatur nimmt der Wärmeübergang durch das Dampfpolster mit steigender Wandtemperatur wieder zu [46] [91].

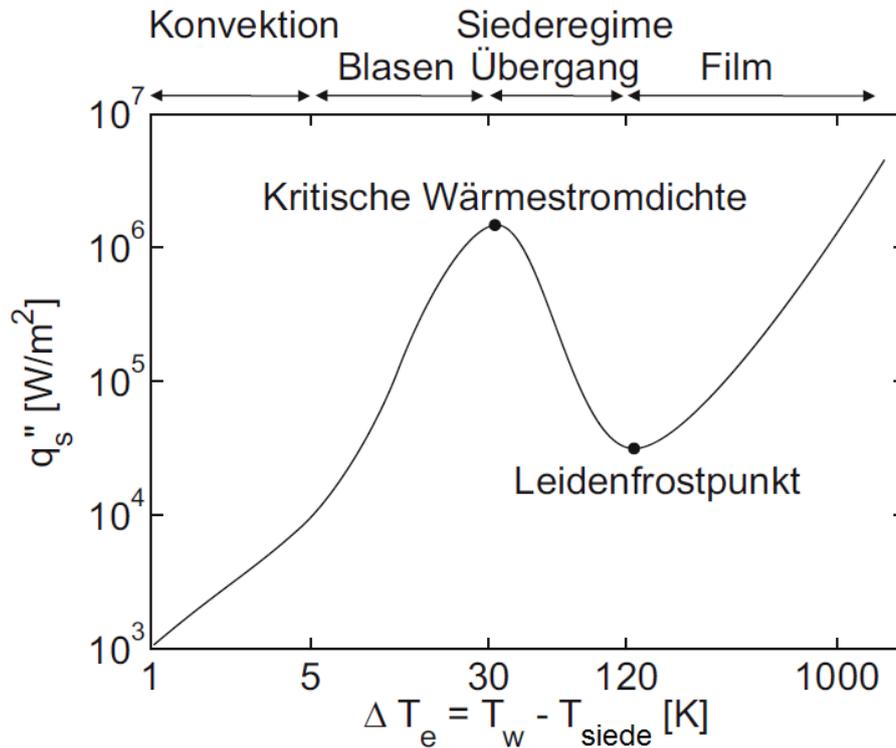


Abbildung 22: Siedekurve nach Nukiyama [91]

Für einen auf einer heißen Wand aufgebrachtten Tropfen lässt sich die für die Verdampfung notwendige Zeit in Abhängigkeit zur Temperatur darstellen, wobei bei der kritischen Wärmestromdichte ein Minimum und beim Leidenfrostpunkt ein Maximum erreicht wird. Die Nukiyama-Kurve bietet jedoch nur für den Fall einer stationären Wandbenetzung eine hinreichend genaue Beschreibung. Der direkte Spray/Wandkontakt ist ein hochdynamischer Vorgang mit einer Überlagerung von dynamischen Effekten am Tropfen und des Wärmeübergangs. Während sich die Benetzung bzw. die Wandfilmbildung bei $T_w < T_L$ mit der Nukiyama-Kurve abbilden lässt, müssen für Wandtemperaturen oberhalb der Leidenfrosttemperatur andere Ansätze verwendet werden.

Prallt ein Tropfen auf eine heiße Wand, kommt es oberhalb der Leidenfrosttemperatur kurzzeitig zu einem direkten Tropfen/Wandkontakt [92] [93]. Über die Grenzfläche zwischen Tropfenfluid und Oberfläche geht Wärme von der Wand an den Tropfen über. Es bildet sich ein Temperaturgradient im Tropfen, aber auch in der Wand aus. Durch die Tropfendeformation beim Aufprall wird eine Strömung im Tropfen erzielt und es kommt zu einer Überlagerung zwischen konvektivem und konduktivem Wärmetransport. Nacheva et al. [94] und Wruck [95] gehen davon aus, dass es im Bereich des direkten Kontaktes zu einer Überhitzung des Fluids weit über den Siede-

punkt kommt. Dies hat eine teilweise Verdampfung des Tropfens zur Folge, welche wiederum durch die Phasenänderungswärme zur Kühlung des verbliebenen Fluids beiträgt. Wenn der Druck in den entstehenden Dampfblasen an der Kontaktstelle groß genug ist, kommt es zu einem Abheben des Tropfens und ein durchgehendes Dampfpolster kann sich ausbilden [95].

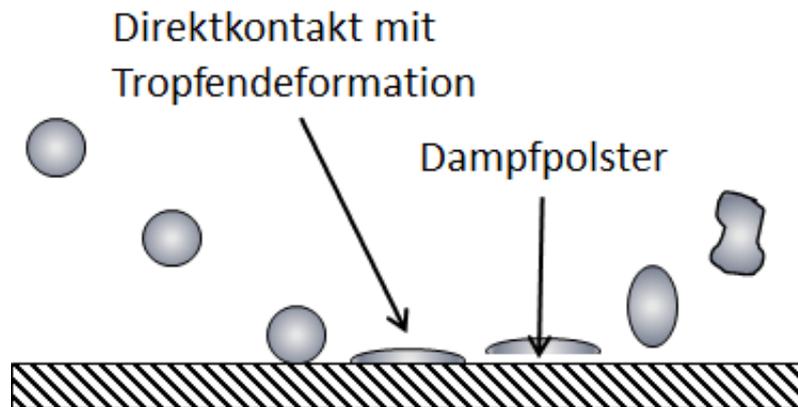


Abbildung 23: Abfolge der Ausbildung eines Dampfpolsters nach dem Tropfenaufprall

4 Methodik

4.1 Experimentelle Untersuchungen

4.1.1 Versuchsmotor

Als abgasspendender Versuchsträger kommt ein direkt einspritzender V6-Dieselmotor mit Common Rail-Einspritzsystem und Piezo-Injektoren zum Einsatz. Der Motor verfügt über eine Abgasturboaufladung mit variabler Turbinengeometrie (elektrisch verstellbar) und eine Ladeluftkühlung. In nachfolgender Tabelle 4 sind die wichtigsten Eckdaten des Aggregats angeführt.

Tabelle 4: Technische Daten des Versuchsmotors

Hubraum	2987 cm ³
Bohrung/Hub	83/92 mm
Zylinderanordnung und -anzahl	V 6
Zylinderwinkel	72°
Ventile pro Zylinder	4
Nennleistung	165 kW bei 3.800 min ⁻¹
Nenndrehmoment	510 Nm zwischen 1600 – 3800 min ⁻¹
Verdichtungsverhältnis	18:1
Gemischaufbereitung	Common Rail Direkteinspritzung
Motorsteuerung	Bosch EDC 17
Aufladung	VTG-Abgasturboaufladung mit LLK
Kraftstoff	Diesel

Der Versuchsmotor und das Getriebe sind als eine starre Einheit elastisch auf einem entkoppelten Maschinenfundament gelagert, und die Verbindung zur Lastmaschine erfolgt über eine Welle mit Kreuzgelenken. Als Lastmaschine kommt eine wassergekühlte Wirbelstrombremse zum Einsatz. Abbildung 24 zeigt den schematischen Aufbau des Versuchsmotors am Prüfstand.

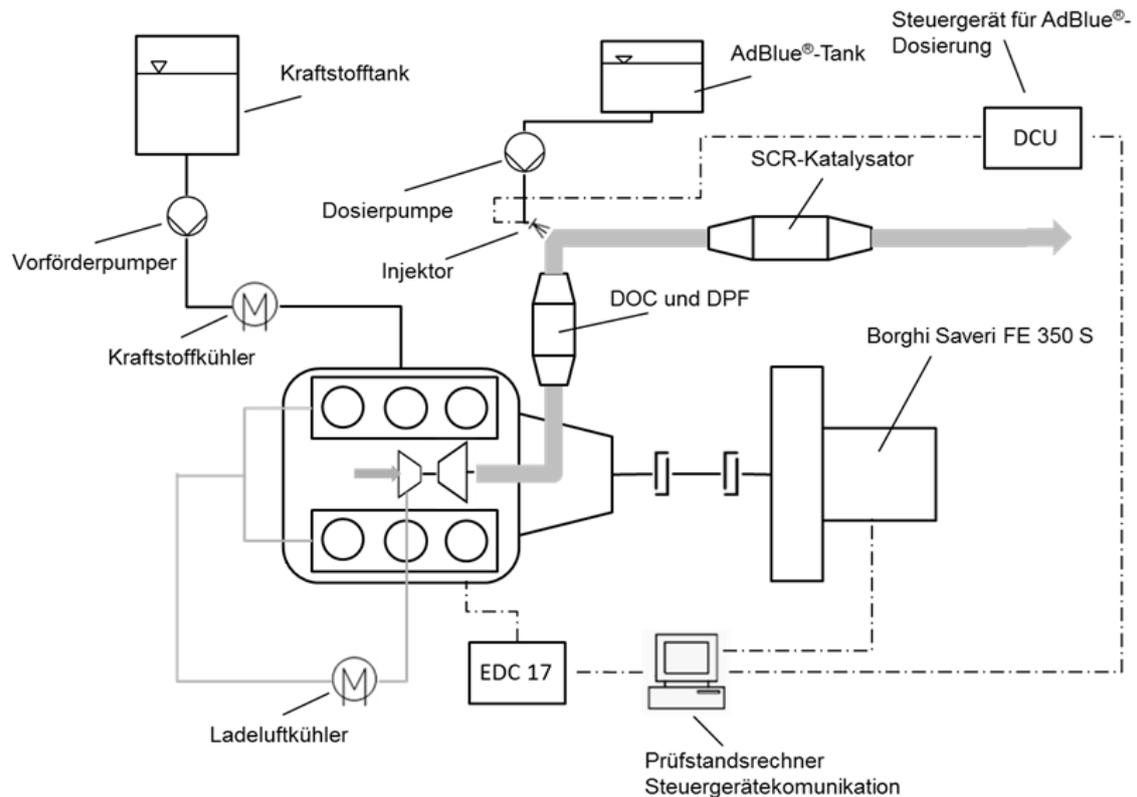


Abbildung 24: Anordnung des Versuchsmotors am Prüfstand und Einbindung des SCR-Systems

4.1.2 Betriebspunkte

Die Untersuchung dieser Tropfen/Abgas-Interaktion wurde in insgesamt 7 Betriebspunkten durchgeführt, wobei drei sogenannte Experimental-Betriebspunkte auch empirisch betrachtet wurden, während die vier weiteren Betriebspunkte nur einer numerischen Untersuchung unterzogen wurden. Tabelle 5 zeigt die mit dem Tropfen/Abgas-Interaktions-Modell untersuchten Betriebspunkte.

Tabelle 5: Mittels Tropfen/Abgasmodells untersuchte Betriebspunkte

Betriebspunkt	\dot{m}_{Abgas}	T_{Abgas} [K]
BP 1	50	423
BP 2	75	453
E-BP 3	100	523
E-BP 4	200	623
E-BP 5	350	723
BP 6	700	748
BP 7	900	773

BP 1 repräsentiert dabei einen Betriebspunkt, der den Bedingungen des in Tabelle 4 beschriebenen Versuchsmotors im Leerlauf entspricht. In der Praxis ist eine HWL-Dosierung in diesem Betriebspunkt aufgrund zu geringer Abgastemperatur nicht zielführend, jedoch stellt die geringe Abgasgeschwindigkeit einen Extremfall dar, der in die theoretischen Betrachtungen mit einfließen soll. Die Betriebspunkte BP 2 und E-BP 3 stellen untere Teillastpunkte, E-BP 4 und E-BP 5 typische Betriebsbedingungen im oberen Teillastbereich und BP 6 und BP 7 sogenannte Hochlastpunkte dar.

Tabelle 6 beschreibt die HWL-Einspritzstrategie für die drei experimentell untersuchten Betriebspunkte.

Tabelle 6: Experimentell untersuchte Experimental-Betriebspunkte

	E-BP 3	E-BP 4	E-BP 5
AdBlue [®] -Dosiermenge	20 g/h	90 g/h	90 g/h
Einspritzwiederholrate	1 Hz	3 Hz	3 Hz

4.1.3 Geometrische Verhältnisse der Mischstrecke

Sowohl die experimentellen, als auch die numerischen Untersuchungen wurden an einer vereinfachten Mischstrecke, Abbildung 25, durchgeführt. Diese Mischstrecke unterscheidet sich von der Geometrie des realen Abgasstrangs dahingehend, dass es sich um ein gerades Rohrstück handelt und nicht - wie im Fahrzeug implementiert - um einen Rohrbogen. Diese Vereinfachung soll störende Effekte innerhalb der Abgasströmung durch Krümmungen soweit wie möglich minimieren und auf diese Art eine grundlegende Betrachtung der Tropfen/Abgas-Wechselwirkung zulassen. Für die experimentellen Untersuchungen kam eine Mischstrecke aus Edelstahl und für optische Betrachtungen eine geometrisch idente Mischstrecke aus Quarzglas zum Einsatz.

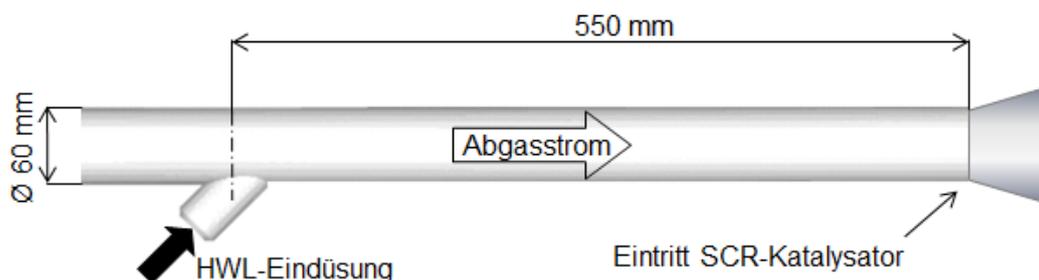


Abbildung 25: Geometrie der untersuchten Mischstrecke

4.2 Simulation

4.2.1 Tropfen/Abgas-Interaktions-Modell

4.2.1.1 Bewegungsgleichungen

Das Tropfen/Abgas-Interaktions-Modell beschreibt die Flugbahnen von HWL-Tropfen unter Berücksichtigung der Auswirkung von sich ändernden Relativgeschwindigkeiten und unter Beachtung des Masseverlusts durch Tropfenverdampfung.

Grundlage für das zweidimensionale Tropfen/Abgas-Interaktions-Modell bildet die bereits in Kapitel 3.3.1 beschriebene Bewegungsgleichung eines umströmten Tropfens, Gl. (3.19) bis Gl. (3.27).

Für die Modellierung des Sprays wurde die Lagrange'sche Betrachtungsweise gewählt. Das heißt, statt jeden Flüssigkeitstropfen des Sprays explizit zu behandeln, werden die Trajektorien, Energie- und Massentransfers nur für eine statistisch repräsentative Anzahl von Tropfen einer Größenklasse berechnet.

Die Tropfengeschwindigkeit wird dabei durch eine axiale und durch eine radiale Geschwindigkeitskomponente beschrieben. Für beide Geschwindigkeitskomponenten wird daher die Geschwindigkeitsgleichung mit den jeweils erforderlichen Termen wie z.B. Gaskraft oder Gravitationskraft nach Gl. (3.26) angesetzt. Durch Integration der beiden Geschwindigkeitsgleichungen über die Zeit wird die zurückgelegte Tropfen-Flugbahn in beiden Dimensionen bestimmt.

Das vom Abgas durchströmte Abgasrohr wird als ideales Strömungsrohr angenähert ohne Geschwindigkeitsgradienten im Rohrquerschnitt. Die thermischen und physikalischen Randbedingungen für den Abgasstrom werden durch die Zustandsgleichung idealer Gase angenähert. Die temperaturabhängige Viskosität des Abgases wird nach Gl. (4.1) angesetzt [96]. T_{ref} und μ_{ref} sind dabei Referenzgrößen unter bekannten Bedingungen. Die Sutherland-Temperatur S wird dabei der Literatur mit 110,4 K entnommen [97].

$$\mu_g = \mu_{ref} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} * \frac{T_0 + S}{T + S} \quad \text{Gl. (4.1) [96]}$$

4.2.1.2 Masseverlust durch Tropfenverdampfung und Harnstoffzersetzung

Basierend auf den Ergebnissen von Fischer [58] wird für den Masseverlust des HWL-Tropfens in der umgebenden Gasphase ein zweistufiges Modell erstellt. In der ersten Stufe erfolgt isotherm die Verdunstung von Wasser aus dem Tropfen. Nach dessen vollständigem Verdunsten folgt mittels des in Kapitel 3.3.3 vorgestellten Potenzansatzes nach Gl. (3.41) die Berechnung des Masseverlusts des reinen Harnstoffs.

Die sich einstellende Tropfentemperatur nach der Verdunstung des Wassers bestimmt sich aus der Bilanz der zugeführten Wärme und der durch die endotherme Reaktion verbrauchten Wärme, siehe Gl. (4.2).

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q}_{zu} - \dot{Q}_{Reakt} \quad \text{Gl. (4.2)}$$

Aus Gl. (4.2) ergibt sich durch Einsetzen der berechneten Reaktionswärme bedingt durch die Thermolyse nach Gl. (3.44) und unter Beachtung des Wärmeaustausches vom Abgas an den Tropfen nach Gl. (3.32) die in Gl. (4.3) dargestellte Wärmebilanz:

$$\frac{dQ}{dt} = k_w * A_{Ob} * (T_g - T_{Tr}) + (m_{Tr0} - m_{Tr(t)}) * (-H_{Therm}) \quad \text{Gl. (4.3)}$$

Durch Division von Gl. (4.3) durch die Wärmekapazität des Tropfens c_p und der Tropfenmasse m_{Tr} ergibt sich die Tropfentemperatur, Gl. (4.4).

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k_w * A_{Ob} * (T_g - T) + (m_{Tr0} - m_{Tr(t)}) * (-H_{Therm})}{m_{Tr(t)} * c_{pTr(t)}} \quad \text{Gl. (4.4)}$$

Das auf diese Weise aufgestellte, gekoppelte Gleichungssystem wird für den Masseverlust nach Gl. (3.38), die Tropfenbewegung nach Gl. (3.27) und die Tropfentemperatur nach Gl. (4.4) anschließend numerisch nach Euler, z.B. in [98], gelöst.

Zur Abschätzung des numerischen Fehlers wurde das Gleichungssystem eingangs für einen reinen Harnstofftropfen, der sich isotherm zersetzt, analytisch gelöst und anschließend mit unterschiedlichen numerischen Lösungen kritisch verglichen. Die numerischen Lösungen unterscheiden sich durch verschiedene verwendete Rechenintervalle (h). Als Vergleichsgröße wurde in diesem Fall die Tropfenmasse gewählt, wie in [Abbildung 26](#) dargestellt.

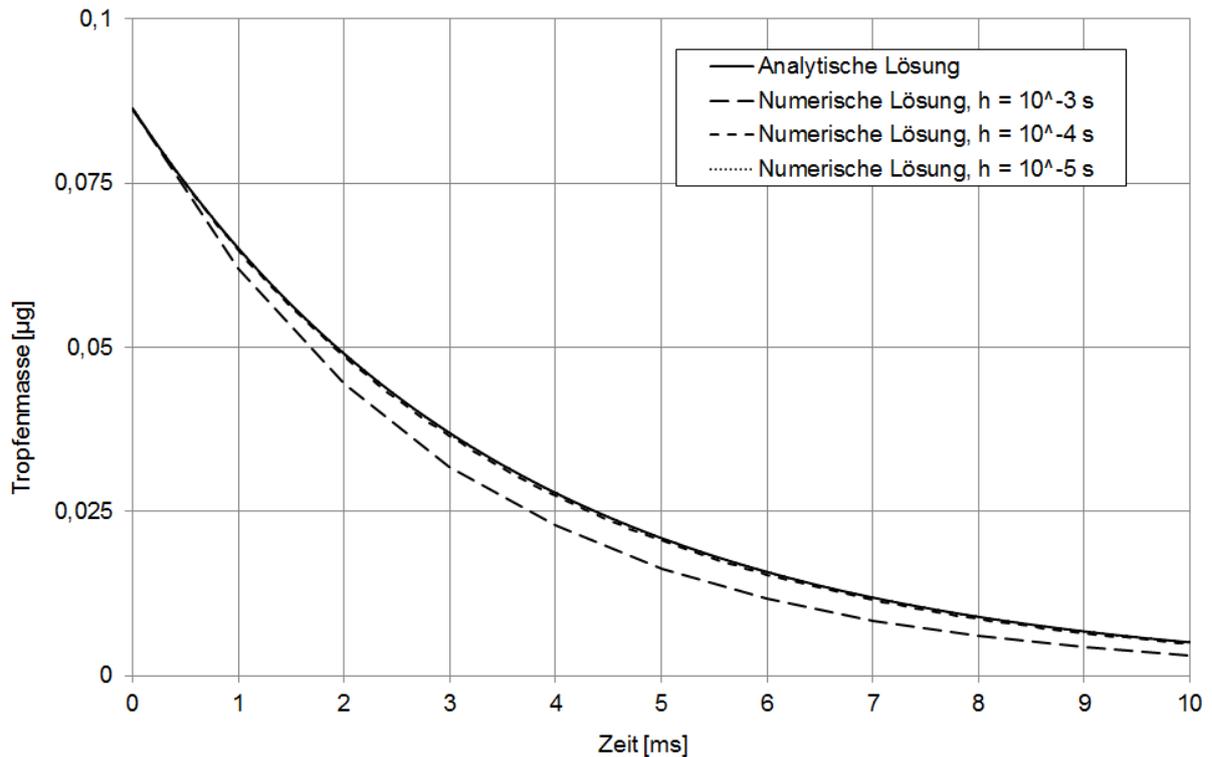


Abbildung 26: Analytisch und numerisch bestimmte zeitliche Masse eines reinen Harnstofftropfens, welcher durch thermolytische Zersetzung bei einer konstanten Temperatur von 700 K, initialer Tropfendurchmesser $D_0 = 70 \mu\text{m}$, $k_0 = 4,9 \cdot 10^3 \text{ 1/s}$ und $E_A = 23.066 \text{ J/mol}$ abreagiert

Das Ergebnis dieses Vergleichs zeigt für einen Rechenintervall von 10^{-3} s eine sehr starke Abweichung von der analytischen Lösung. Eine deutliche Verbesserung in der Genauigkeit liefert die Verwendung eines Rechenintervalls von 10^{-4} s und keine feststellbaren Abweichungen von der analytischen Lösung liefert ein Rechenintervall von 10^{-5} s .

Durch die Verwendung eines Rechenintervalls von 10^{-5} s ist somit abgesichert, dass das gewählte numerische Lösungsverfahren mit der gewählten Rechenschrittweite für die durchzuführenden Untersuchungen eine ausreichend genaue Lösung liefert. Die Lösung des aufgestellten Gleichungssystems wurde mit handelsüblicher Software durchgeführt.

4.2.1.3 Reduktionsmittelaufbereitung mithilfe eines PFTR-Modells

Für den Teil des emittierten Tropfenspektrums, der dem Abgasstrom folgt, kommt ein PFTR-Modell (Plug Flow Tubular Reactor) zum Einsatz, z.B. in [99]. Dieses einfache Reaktormodell beschreibt unter anderem die Stoffmengenänderung von Reaktanden

in Abhängigkeit der zurückgelegten Länge. Dabei werden axiale Durchmischungs- bzw. Diffusionseffekte nicht berücksichtigt. Gleichzeitig wird jedoch von einer idealen radialen Durchmischung ausgegangen. Da allerdings Tropfen unterschiedlicher Größenordnung auch eine unterschiedliche Verweilzeit innerhalb der Mischstrecke haben, wird das PFTR-Modell dahingehend modifiziert, dass die exakten Tropfenlaufzeiten aus den Bewegungsgleichungen übernommen werden.

Für Tropfen, die nur mehr aus reinem Harnstoff bestehen, können für alle beteiligten Stoffe die nachfolgenden Komponentenbilanzen aufgestellt werden.

Die Komponentenbilanz für Harnstoff ergibt sich durch eine Stoffmengenreduktion, einer sogenannten Senke. Die Reaktionsordnung wird für diese Zersetzungsreaktion mit $n = 1$ gewählt.

Da für ein PFTR-Modell die zeitliche Ableitung der Konzentration im stationären Fall irrelevant bzw. Null ist, wird Gl. (3.41) durch die Gasgeschwindigkeit u_g dividiert und ergibt so die Ableitung nach der Ortskoordinate entlang des PFTR, siehe Gl. (4.5).

$$\frac{dc_{HS}}{dx} = (-k_{\text{Therm}} * c_{HS}^1) * \frac{1}{u_g} \quad \text{Gl. (4.5)}$$

Die Bilanzierung der Isocyan säure erfolgt durch einen Quell- und einen Senkterm. Da Wasser im großen Überschuss vorliegt, wird die Hydrolysereaktion als pseudo-erster Ordnung angenommen. Die Wasserkonzentration limitiert aufgrund von starkem Überschuss nicht die Reaktionsgeschwindigkeit.

$$\frac{dc_{HNCO}}{dx} = (k_{\text{Therm}} * c_{HS} - k_{\text{Hydr}} * c_{HNCO}) * \frac{1}{u_g} \quad \text{Gl. (4.6)}$$

Daraus folgt aus der Bilanzierung von Ammoniak folgende Gleichung:

$$\frac{dc_{NH_3}}{dx} = (k_{\text{Therm}} * c_{HS} + k_{\text{Hydr}} * c_{HNCO}) * \frac{1}{u_g} \quad \text{Gl. (4.7)}$$

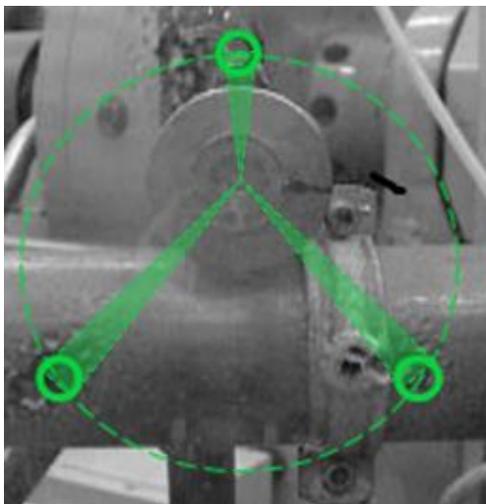
5 Ergebnisse

5.1 Reduktionsmitteldosierung

Die in diesem Punkt beschriebenen Ergebnisse dienen der Beschreibung der Reduktionsmittelinbringung in den Abgasstrom und stellen wichtige Eingangsgrößen für die Simulationsrechnung der Reduktionsmittel/Abgas-Interaktion dar.

5.1.1 Spraygeometrie und Austrittsgeschwindigkeit

Zur Bestimmung der Strahl- bzw. Spraygeometrie kommt konventionelle, wie auch Hochgeschwindigkeits-Kameratechnik zum Einsatz. Zur Untersuchung stehen drei Injektoren, die sich formal durch den Kegelwinkel der drei Strahlen unterscheiden. Abbildung 27 zeigt exemplarisch den Versuchsaufbau, indem die HWL vom Injektor auf eine senkrecht stehende Glasscheibe gespritzt wird, und anhand der Abmessungen bzw. der Lage der Auftreffpunkte der Kegelwinkel bestimmt wird.



	Inj. 12°	Inj. 16°	Inj. 24°
Kegelwinkel	12°	16°	24°
Strahlaufweitung	2°	2°	2°
Strahlversatz	120°	120°	120°

Abbildung 27: Spraybild eines untersuchten Injektors und daraus ermittelte Daten

Die Bestimmung der Tropfenaustrittsgeschwindigkeit erfolgte mithilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera, beispielhaft dargestellt in Abbildung 28. Des Weiteren konnte in diesen Messreihen der Austrittswinkel der Tropfen aus Abbildung 27 für alle Injektoren bestätigt werden.

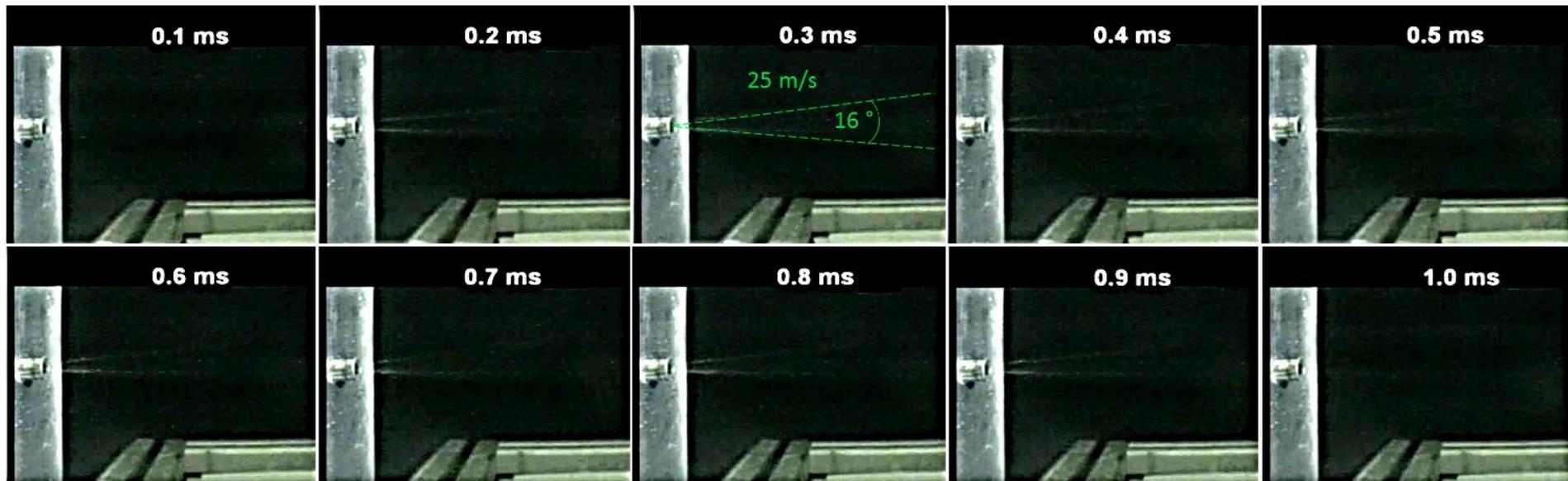


Abbildung 28: Visualisierung der Sprayausbereitung bei einem Einspritzdruck von 5 bar und einem Kegelloffnungswinkel von 16°

Abbildung 28 zeigt die Bilderreihe eines Einspritzereignisses aufgenommen mit Hochgeschwindigkeits-Kameratechnik. Aus der zeitlich aufgelösten, longitudinalen Tröpfchenausbreitung wurde die Austrittsgeschwindigkeit der HWL aus dem Injektor bestimmt. Die drei verwendeten Injektoren mit verschiedenen Kegelloffnungswinkeln wurden im Rahmen dieser Messungen einer Variation des Einspritzdrucks unterzogen.

Die Auswirkung des Einspritzdrucks auf die Austrittsgeschwindigkeit am Injektor ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Austrittsgeschwindigkeit am Injektor

	Injektor 12°	Injektor 16°	Injektor 24°
3,7 bar	19 m/s	18 m/s	17 m/s
5 bar	27 m/s	25 m/s	26 m/s
7 bar	32 m/s	33 m/s	33 m/s

Die Randbedingungen der HWL-Eindüsung, sowie die Temperatur des eingedüsten Fluids wurden in den drei empirisch untersuchten Betriebspunkten bestimmt und sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Experimentell untersuchte Experimental-Betriebspunkte

	E-BP 3	E-BP 4	E-BP 5
AdBlue [®] -Dosiermenge	20 g/h	90 g/h	90 g/h
Einspritzwiederholrate	1 Hz	3 Hz	3 Hz
AdBlue [®] -Temperatur	79°C	80°C	82°C

5.1.2 Tropfengrößen

Die Bestimmung der Tropfengröße erfolgt nach dem Prinzip der Laserdiffraktometrie. Als Lichtquelle kommt ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm und einer Ausgangsleistung von 2 mW zum Einsatz. Der Laserstrahl wird in einer Optik aufgeweitet, durchdringt das zu vermessende Medium und wird nachfolgend am Empfänger durch eine Fourierlinse zentral gebündelt auf einen Detektor geleitet, z.B. [100]. Dieser zentrale Detektor liefert das ausschlaggebende Signal für die Gesamtabschwächung des Laserstrahls. Wird jetzt der Laserstrahl durch Tröpfchen zwischen dem Sender und dem Empfänger gestreut, so bündelt die Fourierlinse dieses Streulicht außerhalb des Brennpunkts und leitet den Strahl an einen dezentralen Punkt am Empfänger weiter, an dem sich Detektoren befinden und die Position sowie die Intensität des empfangenen Laserstrahls erfassen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte unter Einbeziehung der optischen Eigenschaften des Fluids, und Mehrfachstreuungen, die durch hohe Spraykonzentrationen entstehen, wurden durch einen entsprechenden Algorithmus korrigiert. Die Messungen werden mit einer Wie-

derholrate von 10 kHz durchgeführt, und der Messbereich der zu erfassenden Tröpfchen liegt bei der verwendeten Optik zwischen $2,5 \mu\text{m}$ und $1000 \mu\text{m}$.

Abbildung 29 bis Abbildung 31 zeigen die gemessene Dichteverteilung der drei untersuchten Injektoren bei vollfaktorieller Variation des Einspritzdrucks, d.h. jeder Injektor wurde mit jedem Einspritzdruck vermessen. Eindeutig erkennbar ist, dass Injektoren mit einem kleineren Austrittswinkel zu einem gröberem Tropfenspektrum neigen, als Injektoren mit einem aufgeweiteten Winkel der einzelnen Strahlen. Die Ursache dürfte in einer verstärkten Tropfenkoaleszenz aufgrund der räumlich näher zusammenliegenden Einzeltropfen liegen.

Das abgegebene Tropfenspektrum weist eine sehr deutliche Druckabhängigkeit auf, welche für alle untersuchten Injektoren die gleiche Tendenz zeigt. Der Grund für das feinere Tropfenspektrum bei höheren Einspritzdrücken liegt in der direkten Korrelation des Drucks mit der Austrittsgeschwindigkeit. Aufgrund der höheren Relativbewegung der Tropfen zum umgebenden Fluid tritt bei erhöhtem Einspritzdruck eine Zunahme der auf den Tropfen wirkenden Scherkräfte ein. Diese Zunahme der Scherkräfte bewirkt je nach Größenordnung und Stoffeigenschaften einen mehr oder weniger stark ausgeprägten sekundären Sprayzerfall, der zu kleineren Tropfen führt.

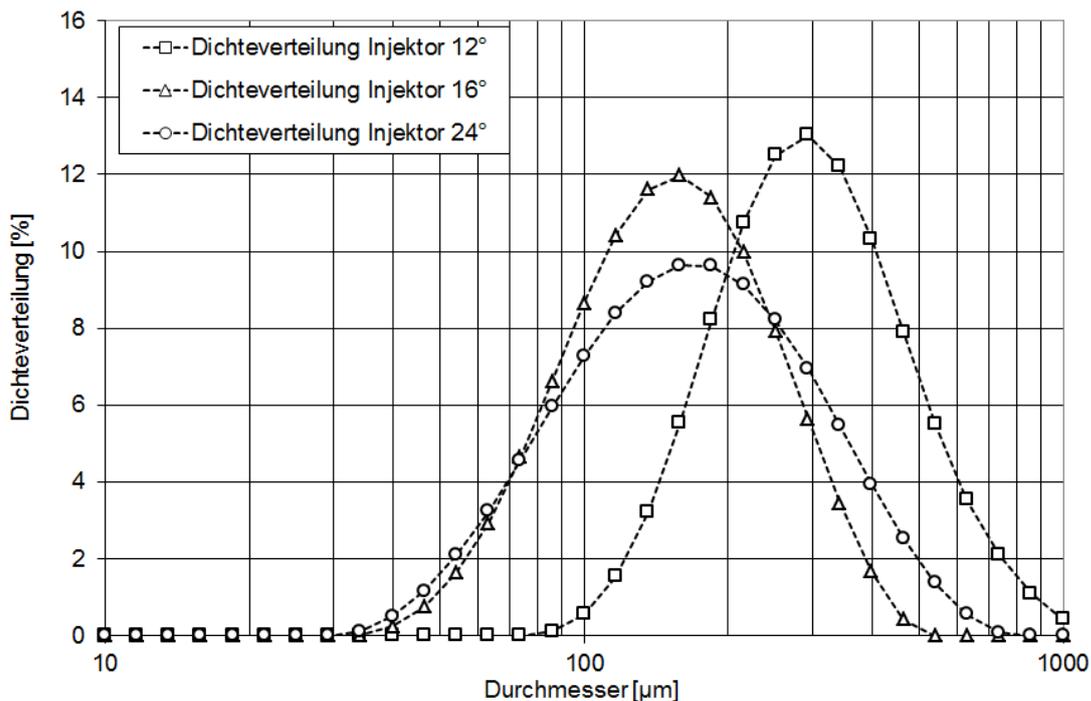
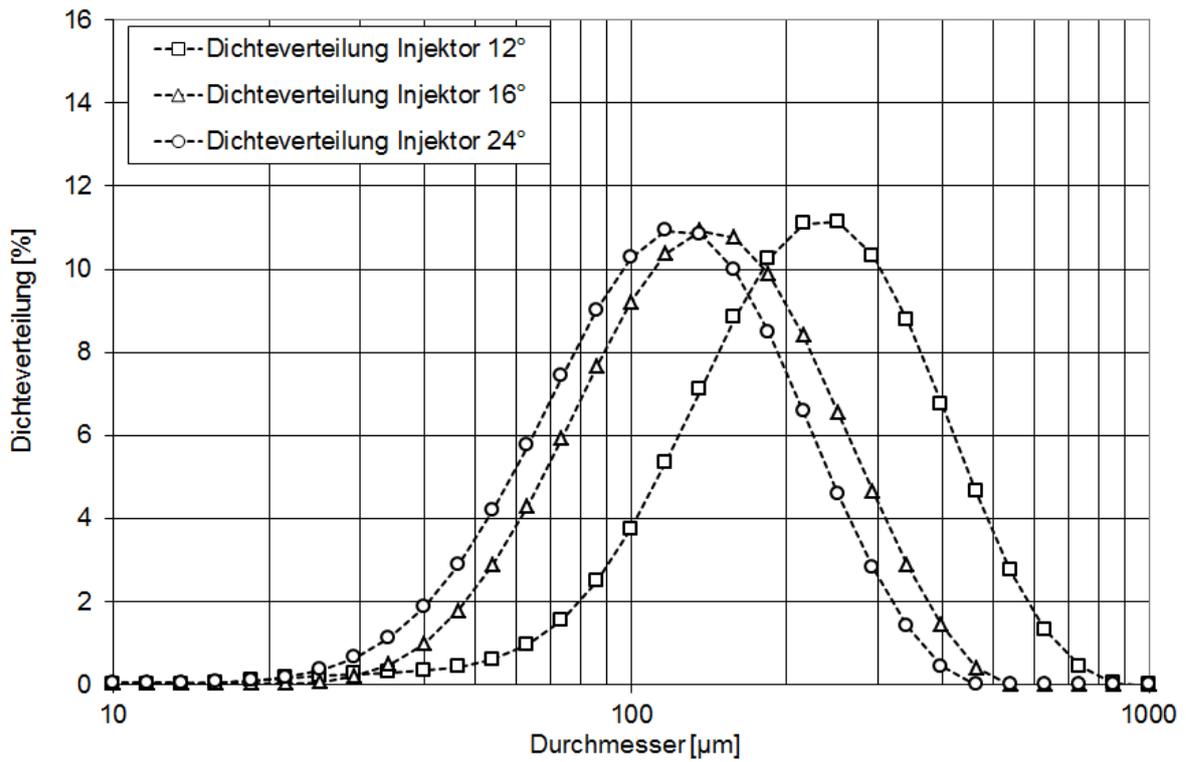
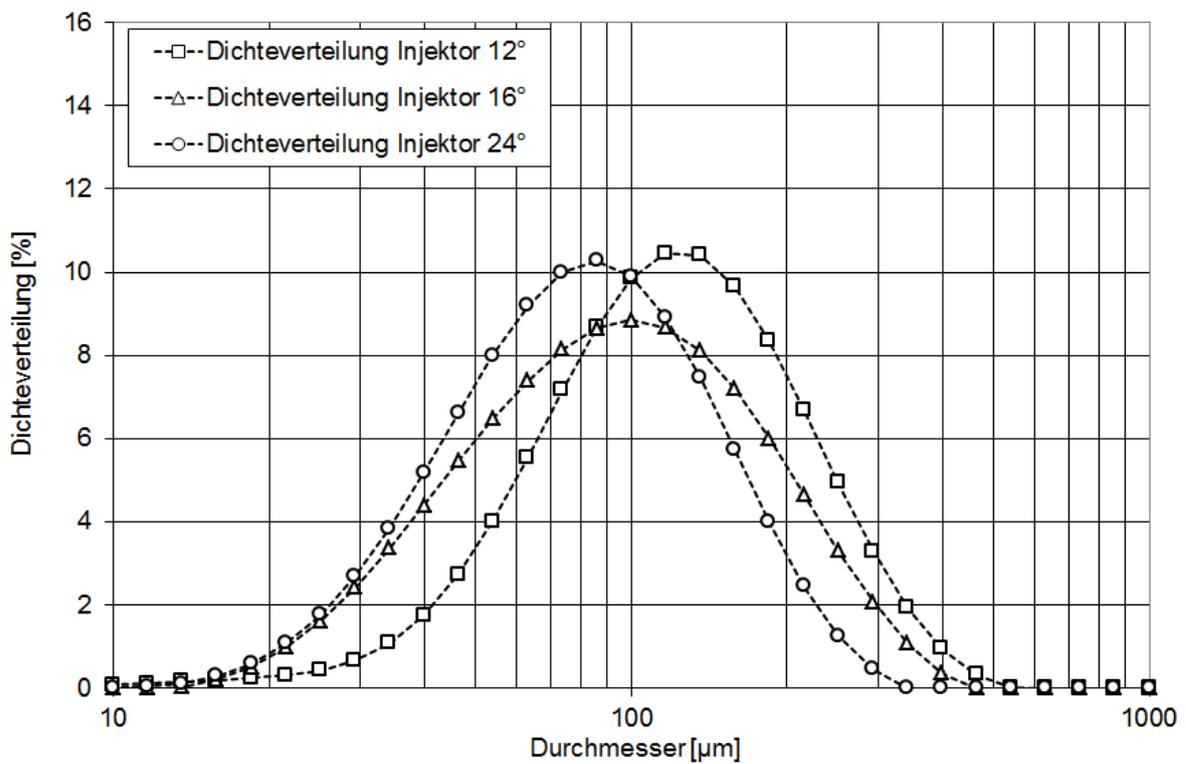


Abbildung 29: Dichteverteilung der Tropfengrößen bei **3,7 bar** Einspritzdruck

Abbildung 30: Dichteverteilung der Tropfengrößen bei **5 bar** EinspritzdruckAbbildung 31: Dichteverteilung der Tropfengrößen bei **7 bar** Einspritzdruck

Aus den gewonnenen Messdaten wurden mithilfe der Verteilungsfunktion nach Rosin-Rammler [101] der mittlere Durchmesser D_{mean} und die Gleichförmigkeitszahl n_{spread} ermittelt. Diese Funktion erlaubt eine Interpolation der Summenverteilung zwischen zwei Messpunkten und stellt eine wichtige Eingangsgröße für die quantitative Bestimmung des Tropfen/Wandkontakts dar. Die Rosin-Rammler-Verteilungsfunktion, Gl. (5.1), basiert auf der Annahme, dass eine exponentielle Korrelation zwischen dem Tropfendurchmesser D und dem Massenanteil Y_d von Tropfen mit einem Durchmesser $> D$ existiert.

$$Y_d = e^{-\left(\frac{D_{Tr}}{D_{mean}}\right)^{n_{spread}}} \quad \text{Gl. (5.1)}$$

Abbildung 32 zeigt exemplarisch eine Interpolation von Messpunkten der durchgeführten Laserbeugungsmessung mithilfe einer Rosin-Rammler-Summenverteilung.

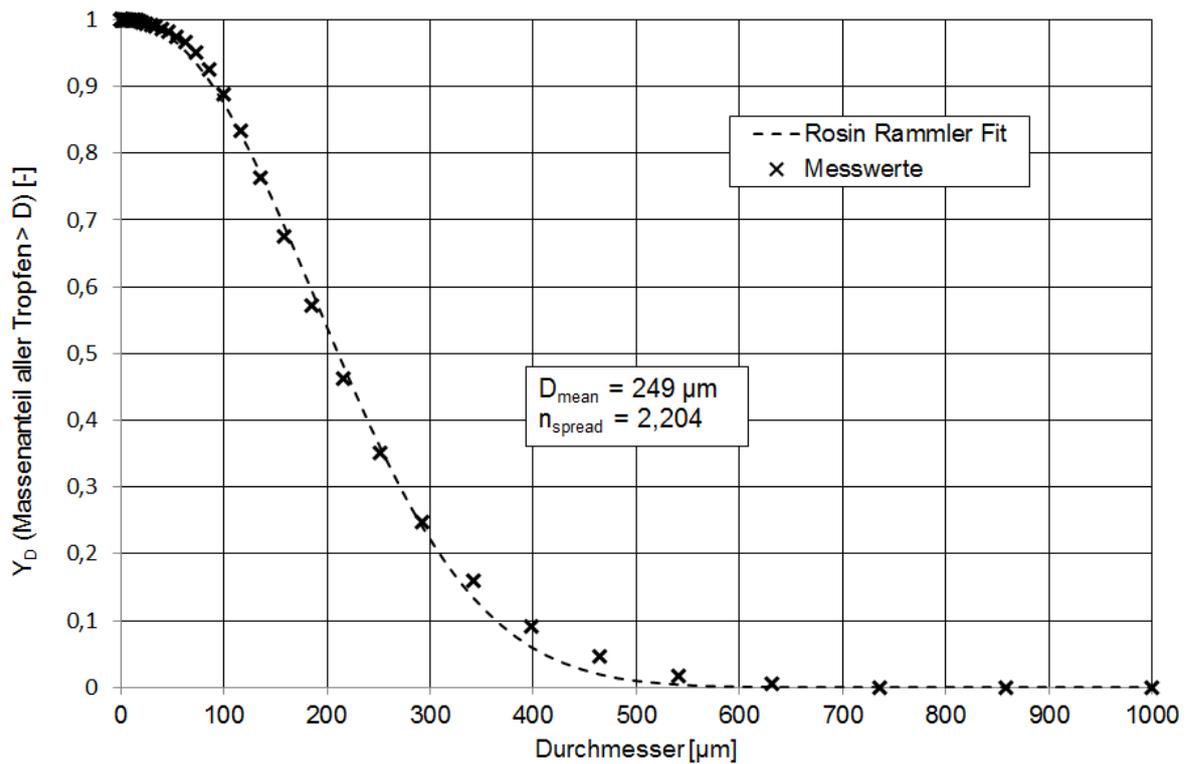


Abbildung 32: Rosin-Rammler-Fit des Injektors mit 12° Kegelöffnungswinkel und 5 bar Einspritzdruck

In Tabelle 9 sind die wichtigsten Kenngrößen der Sprayvermessung aller untersuchten Injektoren bei variierendem Einspritzdruck und die daraus abgeleiteten Rosin-Rammler-Parameter zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 9: Sprayparameter der verschiedenen Injektoren und variiertem Einspritzdruck

Injektor	12°	12°	12°	16°	16°	16°	24°	24°	24°
p [bar]	3,7	5	7	3,7	5	7	3,7	5	7
D ₁₀ [µm]	149	96	51	73	61	35	70	52	33
D ₅₀ [µm]	270	204	111	140	127	86	153	109	74
D ₉₀ [µm]	495	389	224	258	247	193	325	211	150
SMD [µm]	229	161	88	123	106	68	128	90	59
D _{mean} [µm]	318	249	135	177	150	120	185	136	89
n _{spread} [-]	2,651	2,204	1,545	2,837	2,478	1,648	2,118	2,458	2,268

5.1.3 Fazit zur Reduktionsmitteldosierung

Das von den untersuchten Dreiloch-Injektoren emittierte HWL-Spray konnte in seiner räumlichen Ausbreitung exakt beschrieben werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass es in Abhängigkeit zum Einspritzdruck zu einer signifikanten Veränderung der Tropfengrößenverteilung und der Austrittsgeschwindigkeit kommt. Verantwortlich für diese Veränderung der Tropfengrößen dürften die auf die Oberfläche der Tropfen wirkenden Scherkräfte sein und bei höherer Austrittsgeschwindigkeit so zu einem verstärkten Sekundäraufbruch des Sprays führen.

Für alle drei untersuchten Betriebspunkte konnte die Temperatur der Harnstoff-Wasserlösung bestimmt werden. Mit steigender Last ist ein geringfügiger Anstieg der Temperatur nachweisbar, was auf eine höhere thermische Belastung des Injektors bei Betriebspunkten mit höherer Motorlast zurückzuführen ist.

5.2 *Reduktionsmittel/Abgas-Interaktion*

5.2.1 **Theoretische Betrachtung der Aufbereitung im stationären Fall**

Um die ablaufenden Teilprozesse der Ammoniakaufbereitung aus HWL zu verstehen, werden im ersten Schritt die Tropfenverdampfung, die thermische Harnstoffzersetzung und die Hydrolyse der entstehenden Isocyanensäure für stationäre Bedingungen untersucht. Das heißt, die Bewegung der eingedüsten HWL im Abgas wird nicht berücksichtigt, sondern die Betrachtungen beschränken sich auf die Teilschritte an einem singulären, ortsfesten Tropfen.

Die aus diesen Voruntersuchungen erhaltenen Ergebnisse sollen Aufschluss darüber geben, inwieweit Teilprozesse an einem HWL-Tropfen im heißen Abgas zu einem Masseverlust führen und somit auch zu einer Änderung der Tropfenflugbahn innerhalb der Mischstrecke für einen frei fliegenden Tropfen.

5.2.1.1 Tropfenverdunstung und Harnstoffzersetzung

In einem ersten Schritt wird die Verdampfung von einem HWL-Tropfen empirisch an einer heißen Oberfläche und anschließend rechnerisch in einer umgebenden, ruhenden Gasphase beschrieben. Dabei soll gezeigt werden, inwieweit die Zeitskalen der Tropfenverdunstung und der thermischen Harnstoffzersetzung einen Einfluss auf die Trajektorien der Tropfen im Abgasstrom haben.

Der grundsätzliche Prozess der Aufbereitung von Ammoniak aus einem Harnstoff-Wasser-Tropfen wurde von Fischer [58] und Birkhold [46] als zeitlich voneinander scharf abgegrenzte Teilprozesse, nämlich der Tropfenverdunstung und der thermisch induzierten Zersetzung beschrieben. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich mit einigen Einschränkungen auch an einem Harnstofftropfen auf einer heißen Oberfläche. So ist für den Wärmeübergang von der Wand zum Tropfen aufgrund des direkten Kontakts Wärmeleitung entscheidend, während beim Tropfen der Wärmeeintrag durch die umgebende Gasphase stattfindet. Für beide Fälle ist aber prinzipiell das gleiche Verhalten feststellbar. Ein auf eine heiße Oberfläche aufgebrachtener Harnstoff-Wasser-Tropfen durchläuft im ersten Schritt eine zeitlich sehr kurze Aufheizphase, der ein Masseverlust durch Verdunstung folgt, siehe Abbildung 33. Die Verdunstung verläuft anfänglich ebenfalls recht schnell, verliert aber mit fortlaufender Dauer an Geschwin-

digkeit. Dieses Verhalten liegt darin begründet, dass mit zunehmender Verdunstungsdauer der Harnstoffanteil im aufgebracht Tropfen ansteigt und somit der gesamte Dampfdruck des Gemischs sinkt. Dieser geringere Dampfdruck am Tropfen bewirkt eine geringere Verdunstungsgeschwindigkeit.

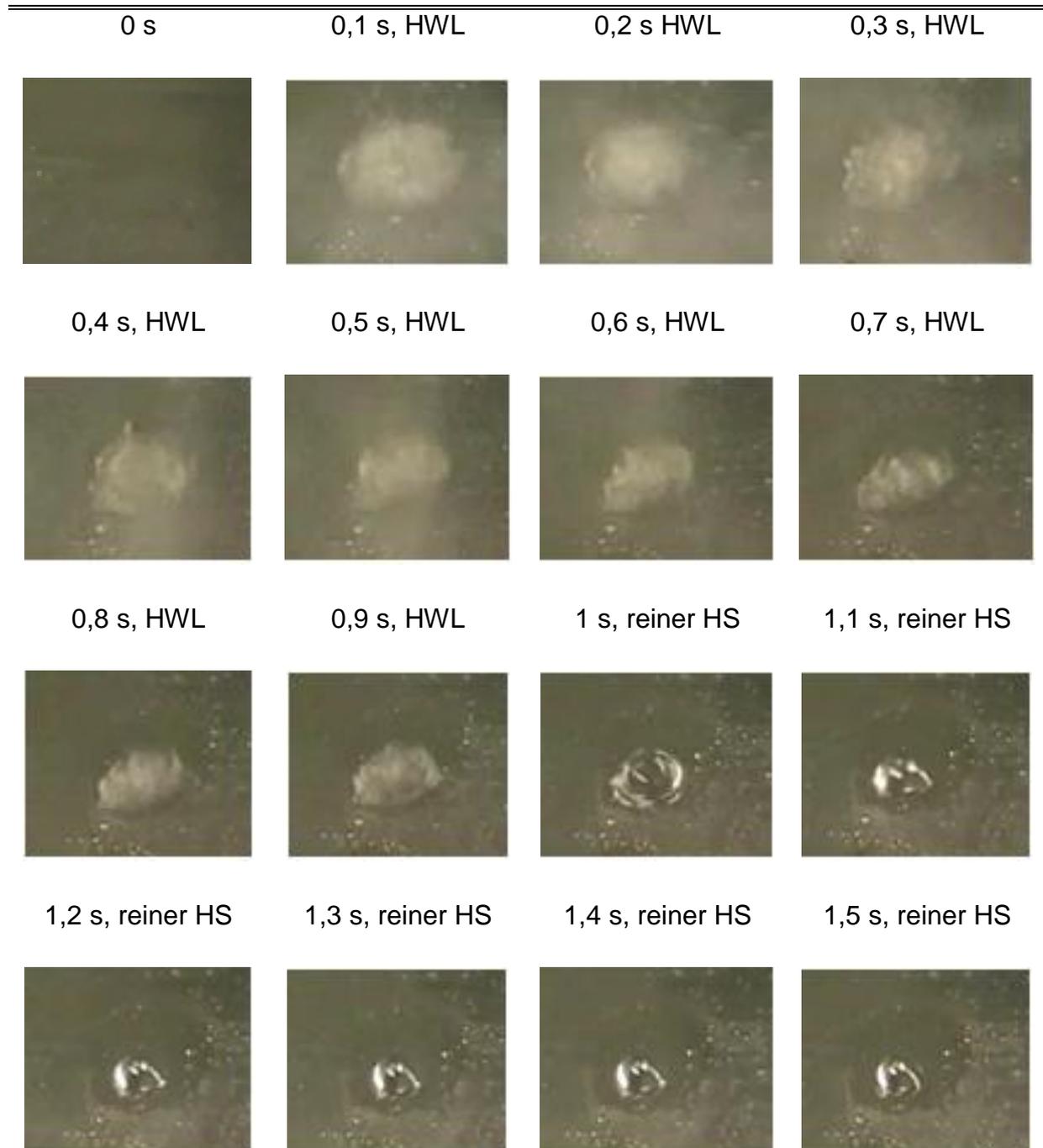


Abbildung 33: Tropfenverdampfung und Entmischung eines HWL-Tropfens an einer beheizten Oberfläche mit 180°C und nachfolgende thermische Zersetzung des verbleibenden Harnstoffs

Für die vorhandenen Randbedingungen aus Abbildung 33 ist innerhalb der ersten Sekunde ein ausgeprägtes Ausdampfen von Wasser aus dem Tropfen wahrnehmbar. Dieses äußert sich in Abbildung 33 durch eine deutlich erkennbare Teilkondensation (Nassdampf) der verdampften Flüssigkeit über der Tropfenoberfläche.

Nach dem Ausdampfen des Wassers aus dem HWL-Tropfen kommt es zur thermischen Zersetzung. Der mittlerweile aus nahezu reinem Harnstoff bestehende Tropfen verliert aufgrund der in Gl. (3.17) dargestellten thermolytischen Reaktion an Masse und Ammoniak entsteht. Die vergleichende Betrachtung des Masseverlusts während der Verdampfung und der Thermolyse zeigt, dass die Tropfenverdunstung der schneller stattfindende Teilprozess als die Harnstoffzersetzung ist.

Die durchgeführte Simulationsrechnung mit dem PFTR-Modell zeigt für den stationären Fall ein sehr ähnliches Verhalten. Um die zeitliche Abgrenzung der stattfindenden Teilschritte besser darzustellen, wurden alle berechneten Größen über den zeitlichen Verlauf und nicht - wie für PTFR häufig üblich - über der Rohrlänge aufgetragen. Abbildung 34 zeigt den berechneten Verlauf der Tropfenmassen eines Wasser- und eines HWL-Tropfens. Zusätzlich werden für das Harnstoff-Wasser-Gemisch der zeitabhängige Massenanteil an reinem Harnstoff im Tropfen und die Tropfentemperatur dargestellt.

Der Vergleich mit den Ergebnissen von Birkhold [46] und Steinbach [61] aus Abbildung 10 liefert eine sehr gute Übereinstimmung. Nach dem Ausdampfen des Wassers aus dem Harnstofftropfen verfügt das erstellte Modell zusätzlich über die Möglichkeit, den Fortschritt des thermolytischen Zerfalls zu beschreiben. Als Arrhenius-Parameter für die reaktionskinetische Beschreibung der Thermolyse kommen dabei der aus der Arbeit von Yim et al. [75] ermittelte präexponentielle Faktor und die Aktivierungsenergie zum Einsatz.

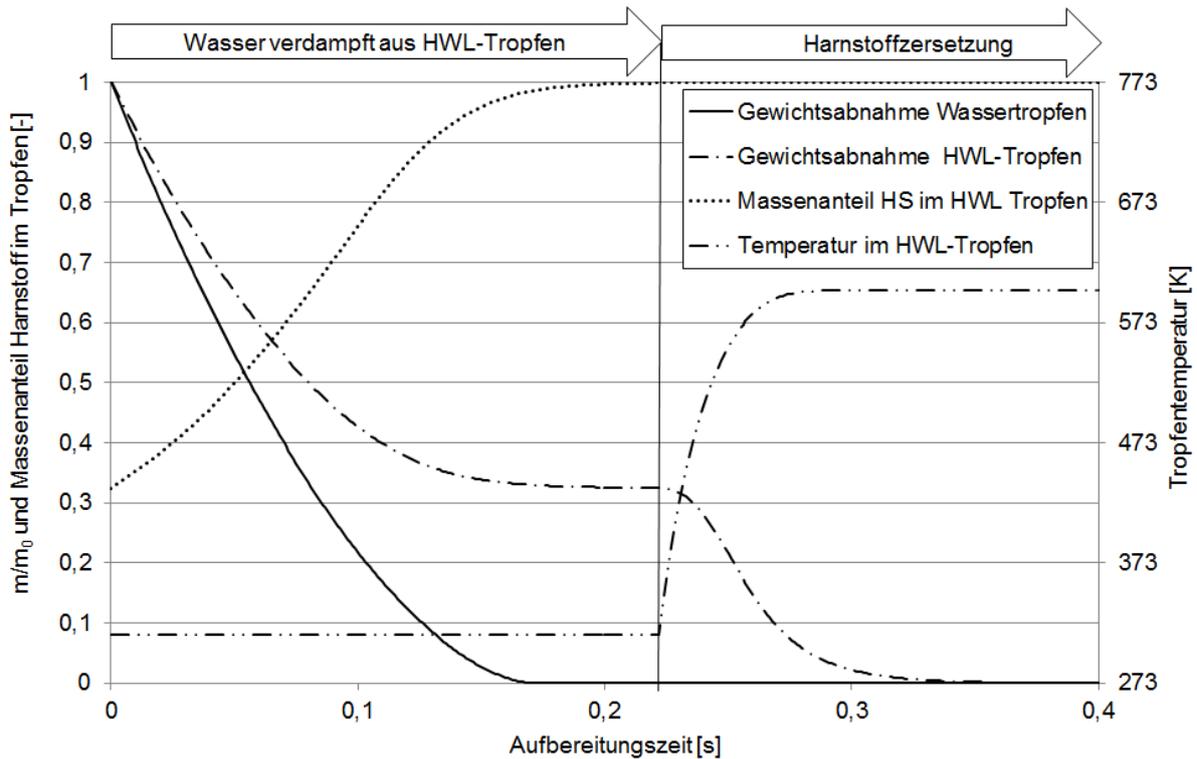


Abbildung 34: Zeitlicher Verlauf der Tropfenmasse von Wasser und HWL und der Tropfentemperatur von HWL berechnet bei $T_g = 600$ K, initiale Tropfentemperatur $T_{Tr} = 303$ K, $u_{rel} = 0$ m/s, $D_{Tr,0} = 70$ μm , $k_0 = 4,9 \cdot 10^3$ $1/\text{s}$ und $E_A = 23.066$ J/mol

Die Verdunstung des Wassers aus dem HWL-Tropfen wird von Wozniak in [64] als isotherm beschrieben. Die gesamte zugeführte Wärmemenge dient der Verdunstung, und die Tropfentemperatur verbleibt in einem ersten Beharrungszustand. Nach dem Austrocknen des Tropfens, erkennbar am Massenanteil von Harnstoff (= 1), steigt die Tropfentemperatur an. Mit zunehmender Erwärmung des Tropfens steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach Gl. (3.42), und die Zersetzung des Harnstoffs wird beschleunigt. Ein zweiter Beharrungszustand wird erreicht, sobald sich ein thermisches Gleichgewicht im Tropfen, aus Wärmeeintrag und der aufzubringenden Reaktionswärme einstellt. Diese Beharrungstemperatur liegt sehr nahe an der umgebenden Gastemperatur, wobei die Ursache dafür einerseits in einem guten Wärmeübergang vom Gas an den HS-Tropfen und zum anderen in einer moderaten Reaktionswärme liegt.

Da die typischen, betriebspunktabhängigen Gasgeschwindigkeiten in der untersuchten Mischstrecke zu Verweilzeiten zwischen 5 ms und 100 ms führen, muss zur späteren Berechnung der Tropfentrajektorien auch der in diesem Modell beschriebene Massenverlust durch Verdunstung und Harnstoffzerersetzung berücksichtigt werden.

5.2.1.2 Hydrolyse von Isocyansäure

Mithilfe des Kinetik-Modells kann auch für den stationären Fall eine Abschätzung der Zeitskalen der chemischen Teilschritte durchgeführt werden. Abbildung 35 zeigt den weiteren Verlauf der Ammoniakaufbereitung, fortgeführt aus der Berechnung aus Abbildung 34. Nach einer sehr kurzen Aufheizphase während der schon parallel die thermische Harnstoffzersetzung und auch die Hydrolyse stattfinden, folgt eine Phase, in der der eingesetzte Harnstoff äquimolar in Ammoniak und Isocyansäure zerfällt. Nachdem der Harnstoff komplett zerfallen und somit die thermolytische Teilreaktion beendet ist, folgt eine reine Hydrolyse der entstandenen Isocyansäure zu Ammoniak und Kohlendioxid.

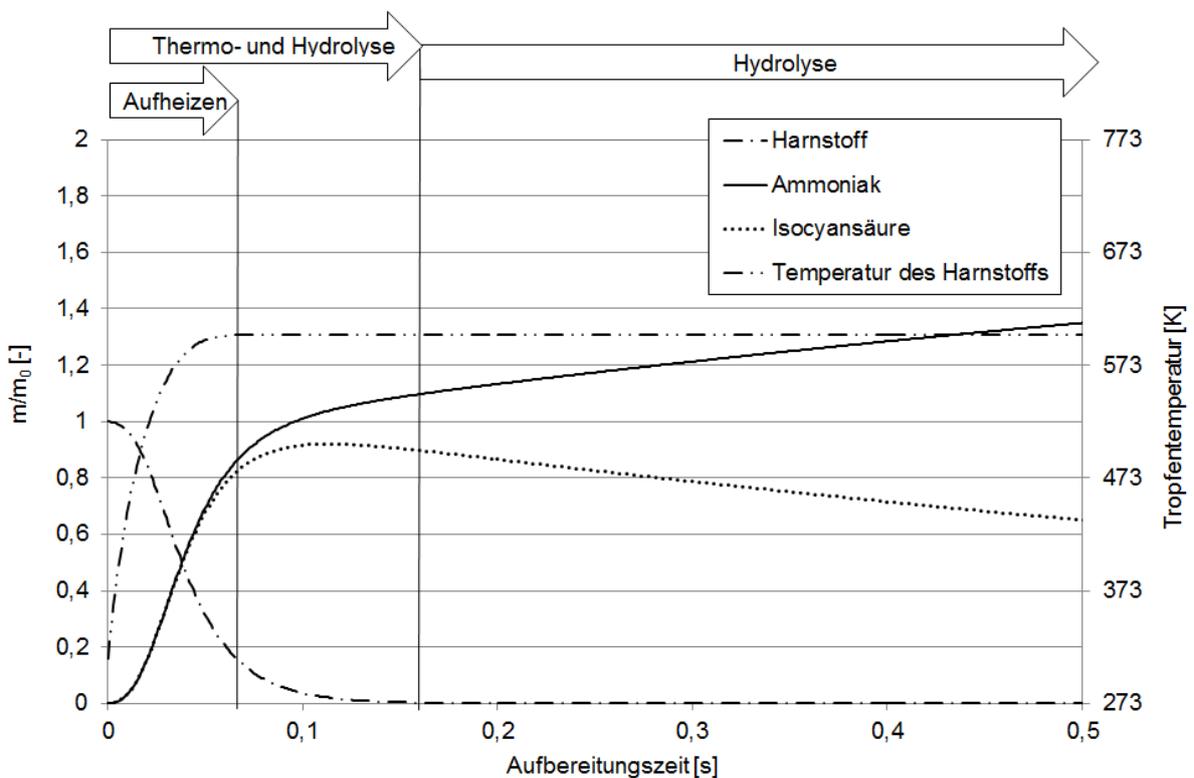


Abbildung 35: Zeitliche Abfolge der Aufheizphase **nach** der Verdunstung des gesamten Wassers, der Thermolyse und Hydrolyse berechnet bei $T_g = 600$ K, initiale Tropfentemperatur $T_{Tr} = 303$ K, $u_{rel} = 0$ m/s, $D_{Tr,0} = 70$ μ m, $k_{0, Therm} = 4,9 \cdot 10^3$ $1/s$ und $E_{A, Therm} = 23.066$ J/mol und $k_{0, Hydr} = 2,5 \cdot 10^5$ $1/s$ und $E_{A, Hydr} = 62.220$ J/mol

Isocyansäure wird erst durch die thermische Harnstoffzersetzung gebildet, die ihrerseits erst nach der vollständigen Verdunstung von Wasser aus dem Tropfen beginnt. Unter Beachtung der typischen Gaslaufzeiten in realen Abgasanlagen liegt der Schluss nahe, dass die Hydrolyse von Isocyansäure bei der Ammoniakaufbereitung

vor dem SCR-Katalysator nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Ein Großteil der Ammoniakaufbereitung aus Isocyanensäure wird im SCR-Katalysator erfolgen, was die Anzahl der freien aktiven Zentren im Katalysator für die eigentliche SCR-Reaktion reduziert und somit die Effizienz der gesamten SCR-Prozesskette verringert.

5.2.1.3 Katalysierte Hydrolyse von Isocyanensäure

Basierend auf den Untersuchungen von Yim et al. wird numerisch abgeschätzt, inwieweit die in [75] beschriebene Katalyse an kupfer-modifizierten Zeolithen die Zeitskalen der Ammoniakaufbereitung beeinflussen, bzw. verkürzen kann. Abbildung 36 zeigt die katalysierte Ammoniakaufbereitung.

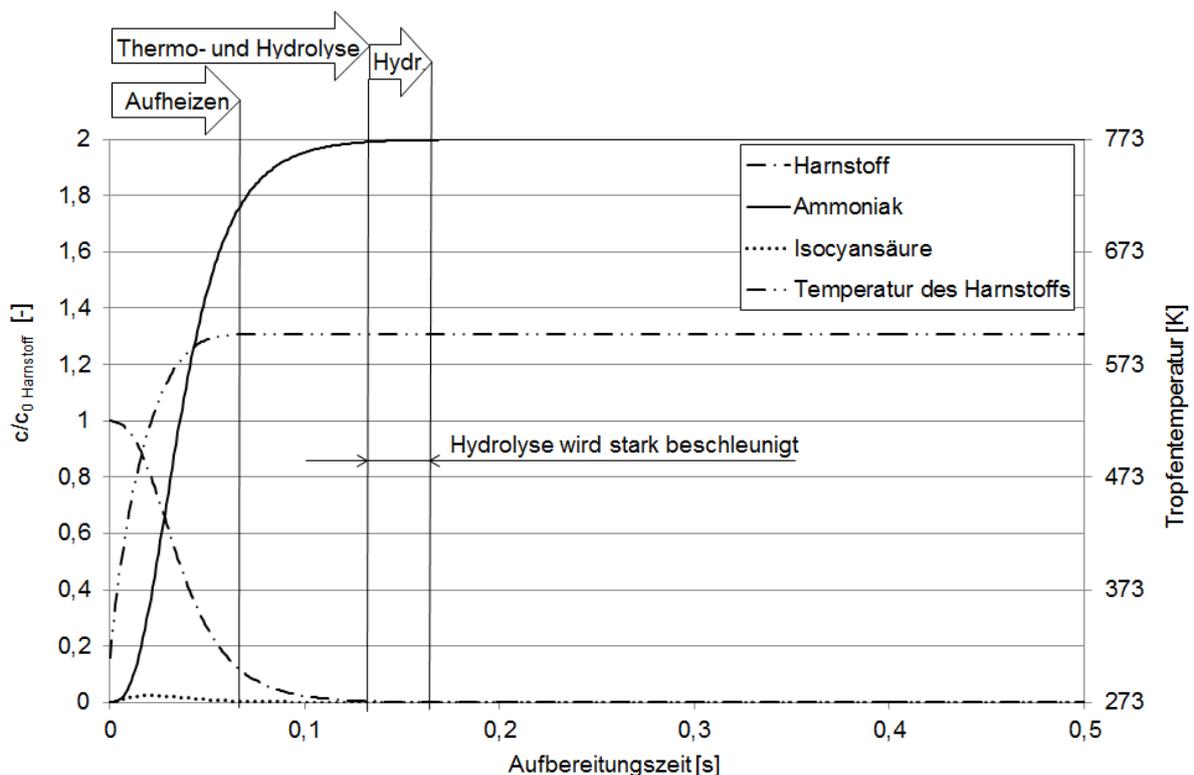


Abbildung 36: Zeitliche Abfolge der Aufheizphase **nach** der Verdunstung des gesamten Wassers. Thermolyse und Hydrolyse werden dabei katalysiert bei $T_{\text{Gas}} = 600 \text{ K}$, initiale Tropfentemperatur $T_{\text{Tr}} = 303 \text{ K}$, $u_{\text{rel}} = 0 \text{ m/s}$, $D_{\text{Tr}0} = 70 \mu\text{m}$, $k_{0 \text{Therm}} = 4,5 \cdot 10^4 \text{ 1/s}$ und $E_{A \text{Therm}} = 22.647 \text{ J/mol}$ und $k_{0 \text{Hydr}} = 3,1 \cdot 10^4 \text{ 1/s}$ und $E_{A \text{Hydr}} = 15.838 \text{ J/mol}$ aus den Untersuchungen von Yim et. al [75].

Die Thermolyse wird nur sehr schwach katalysiert, was sich in einer nahezu identischen Reaktionszeit mit der nicht-katalysierten Harnstoffzersetzung widerspiegelt. Der Vergleich von Abbildung 35 mit Abbildung 36 zeigt, dass die Hydrolyse jedoch

sehr stark katalysiert, und die Reaktionszeit drastisch verringert wird. Unter diesen kinetischen Voraussetzungen kann die Hydrolyse von Isocyan säure betriebspunkt-abhängig bereits nahezu abgeschlossen sein, sodass das Reduktionsmittel Ammoniak am Katalysatoreintritt vollständig aufbereitet wäre. Deutlich erkennbar sind für die katalysierte Hydrolyse die geringen Konzentrationen an Isocyan säure in der Mischstrecke. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Thermolyse, also die Bildung von Isocyan säure, lediglich in einem sehr begrenzten Zeitfenster die schnellere Reaktion ist, und darauffolgend die katalysierte Hydrolyse wesentlich schneller abläuft.

5.2.2 Betrachtung der Tropfentrajektorien und der Tropfenmasse im Abgas

Die Ergebnisse aus den Voruntersuchungen, Abbildung 34, eines ortsfesten Tropfens zeigen, dass abhängig von der anfänglichen Tropfengröße sowohl die Tropfenverdunstung, als auch die thermische Zersetzung des Harnstoffs zu signifikanten Masseverlusten des Tropfens führen.

In der nachfolgend beschriebenen theoretischen Betrachtung wird der Einfluss der abnehmenden Masse eines sich im Abgas frei bewegenden Tropfens beschrieben. In Abbildung 37 werden vier verschiedene Tropfenmodelle vergleichend gegenübergestellt. Dabei wird ein singulärer Tropfen mit einer Austrittsgeschwindigkeit von 25 m/s in einem Winkel von 45° in den heißen Abgasstrom eingebracht. Abbildung 37 zeigt die zurückgelegten Wegstrecken sowohl in axialer, als auch in radialer Richtung für einen Tropfen konstanter Masse, für einen Tropfen dem Verdunstung widerfährt, für einen Tropfen der sowohl der Verdunstung, als auch der thermischen Harnstoffzersetzung unterworfen ist, und für einen reinen Wassertropfen.

Für den Tropfen konstanter Masse wurde dabei der Dampfdruck des Wassers und der Wert für den präexponentiellen Faktor k_0 im Arrhenius-Ansatz auf Null gesetzt, und somit die Verdunstung und die thermische Harnstoffzersetzung nicht berücksichtigt. Bei der Berechnung des reinen Wassertropfens wurde die Dampfdruckberechnung aktiviert und lediglich der Geschwindigkeitsansatz der Harnstoffzersetzung mit Null angesetzt. Für HWL-Tropfen wurde der Harnstoffanteil im Tropfen in die Berechnung des Gesamtdampfdruckes nach dem Raoult'schen

und Dalton'schen Gesetz, Gl. (3.56) mit berücksichtigt und einmal mit und einmal ohne Zersetzungskinetik berechnet.

Deutlich erkennbar ist, dass sich die Trajektorien für den massekonstanten Tropfen und für einen reinen Wassertropfen stark von den Flugbahnen der Tropfen mit Verdunstung und Thermolyse unterscheiden. Insbesondere die Trajektorie des Tropfens konstanter Masse erreicht eine wesentlich größere Eindringtiefe in den Abgasstrom als alle anderen Modelle. Im Gegensatz dazu erreicht ein reiner Wassertropfen aufgrund des großen Masseverlusts eine deutlich geringere Eindringtiefe.

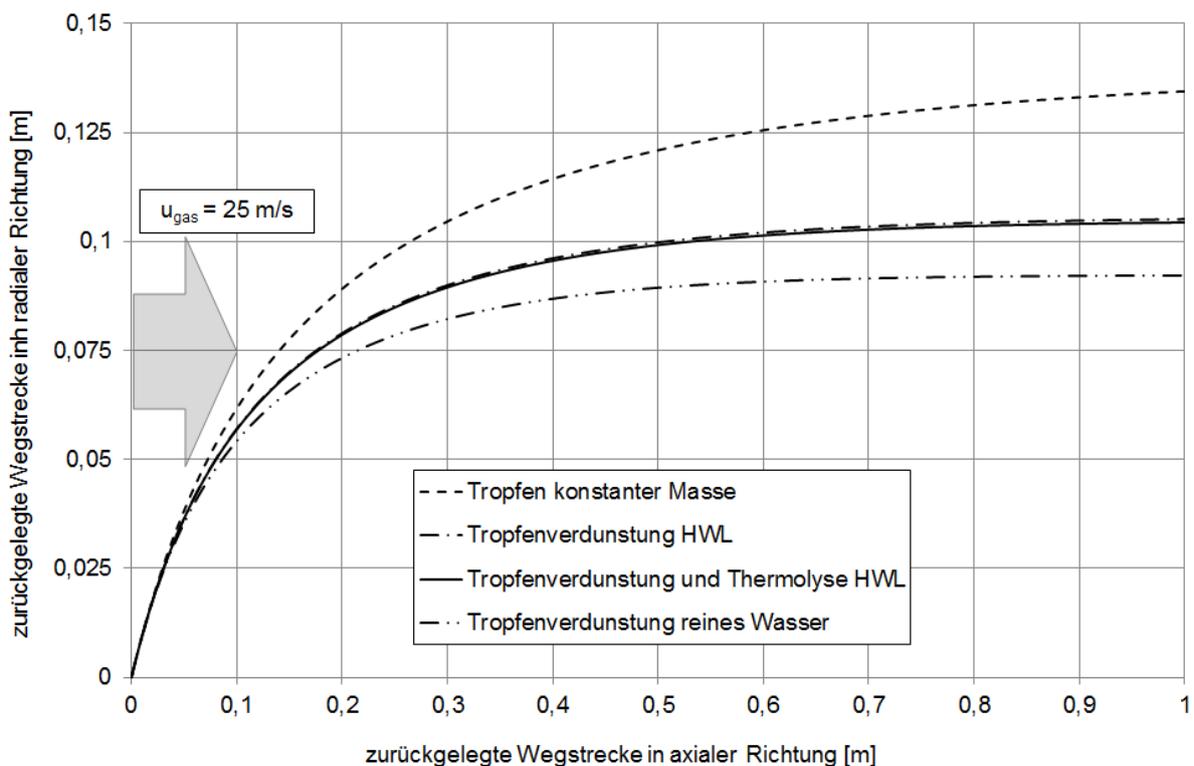


Abbildung 37: Trajektorien verschiedener Tropfen jeweils mit einem initialen Durchmesser von $70 \mu\text{m}$ bei $T_g = 600 \text{ K}$, initiale Tropfentemperatur $T_{Tr} = 303 \text{ K}$, $u_g = 25 \text{ m/s}$, Einspritzwinkel 45° , Tropfenaustrittsgeschwindigkeit 25 m/s , $k_{0 \text{ Therm}} = 4,9 \cdot 10^3 \text{ 1/s}$ und $E_{A \text{ Therm}} = 23.066 \text{ J/mol}$

Diese Gegenüberstellung der verschiedenen Tropfenmodelle zeigt, dass für Modellrechnungen, die mit Tropfen konstanter Masse arbeiten, z.B. dargestellt in Abbildung 8, mit erheblichen Abweichungen zu rechnen ist. Vereinfachte Simulationsrechnungen, die mit Stoffwerten von reinem Wasser arbeiten, unterliegen ebenfalls Ungenauigkeiten. Die Ursache dafür liegt in der fehlenden Dampfdruckabsenkung im Wassertropfen durch den gelösten Harnstoff, der zu einem zu schnellen Masseverlust und somit zu einer zu starken Abdrift führt. In den beiden Modellen, die auf den Stoffwer-

ten von HWL basieren, bzw. die für jeden Zeitschritt die Stoffwerte der sich anreichenden HWL berechnen, sind nur kleine Unterschiede zu erkennen. Die Ursache dafür liegt in dem für diesen Vergleich gewählten initialen Tropfendurchmesser, der dazu führt, dass im betrachteten Bereich die thermische Harnstoffzersetzung lediglich eine untergeordnete Rolle spielt, während die Tropfenverdunstung dominiert.

Für alle weiteren Betrachtungen der Reduktionsmittel/Abgas-Interaktionen kommt daher jener Modellansatz zum Einsatz, der sowohl die Tropfenverdunstung als auch die thermische Zersetzung von Harnstoff berücksichtigt.

Mithilfe des beschriebenen Modells für Tropfenbewegung in einem bewegten Gasstrom lassen sich nun die Flugbahnen von Tropfen verschiedener Durchmesserklassen bestimmen.

In [Abbildung 38](#) bis [Abbildung 44](#) sind die berechneten Tropfenflugbahnen für alle untersuchten Betriebspunkte dargestellt. Die als Experimental-Betriebspunkte bezeichneten Betriebspunkte wurden auch von Fischer in [58] durch 3D-CFD-Simulation betrachtet. Im Rahmen der dieser Arbeit zugrunde liegenden Versuche wurden die Experimental-Betriebspunkte auch experimentellen Betrachtungen unterzogen.

Neben der Darstellung der Tropfenflugbahn sind auch die normierten Masseverluste und die Tropfentemperatur von den drei Durchmesserklassen dargestellt, die die Mischstrecke vollständig und ohne Wandkontakt durchfliegen.

Den Erwartungen entsprechend folgen Tropfen kleineren Durchmessers leichter der Abgasströmung als große Durchmesserklassen. Der Grund dafür liegt in der größeren Tropfenmasse und damit verbunden in der höheren kinetischen Energie der großen Tropfen. Dieses Verhalten deckt sich für den unmittelbaren Zeitraum nach der HWL-Eindüsung mit den Ergebnissen von Fischer in [9] und [102], wobei die Randbedingungen der Gasströmung identisch sind mit denen der hier gezeigten Ergebnisse der Experimental-Betriebspunkte.

Bei den in [Abbildung 38](#) dargestellten Ergebnissen für den Leerlauf-Betriebspunkt BP 1 ist zu erkennen, dass Tropfen mit einem Durchmesser von bis zu 30 μm die Mischstrecke ohne Wandkontakt durchfliegen. Aufgrund der geringen Gasgeschwindigkeit und der daraus resultierenden relativ langen Verweilzeit verdunstet das Was-

ser aus diesen Tropfen vollständig, und darauffolgend sind ein Temperaturanstieg und die einsetzende thermische Zersetzung des Harnstoffs beobachtbar.

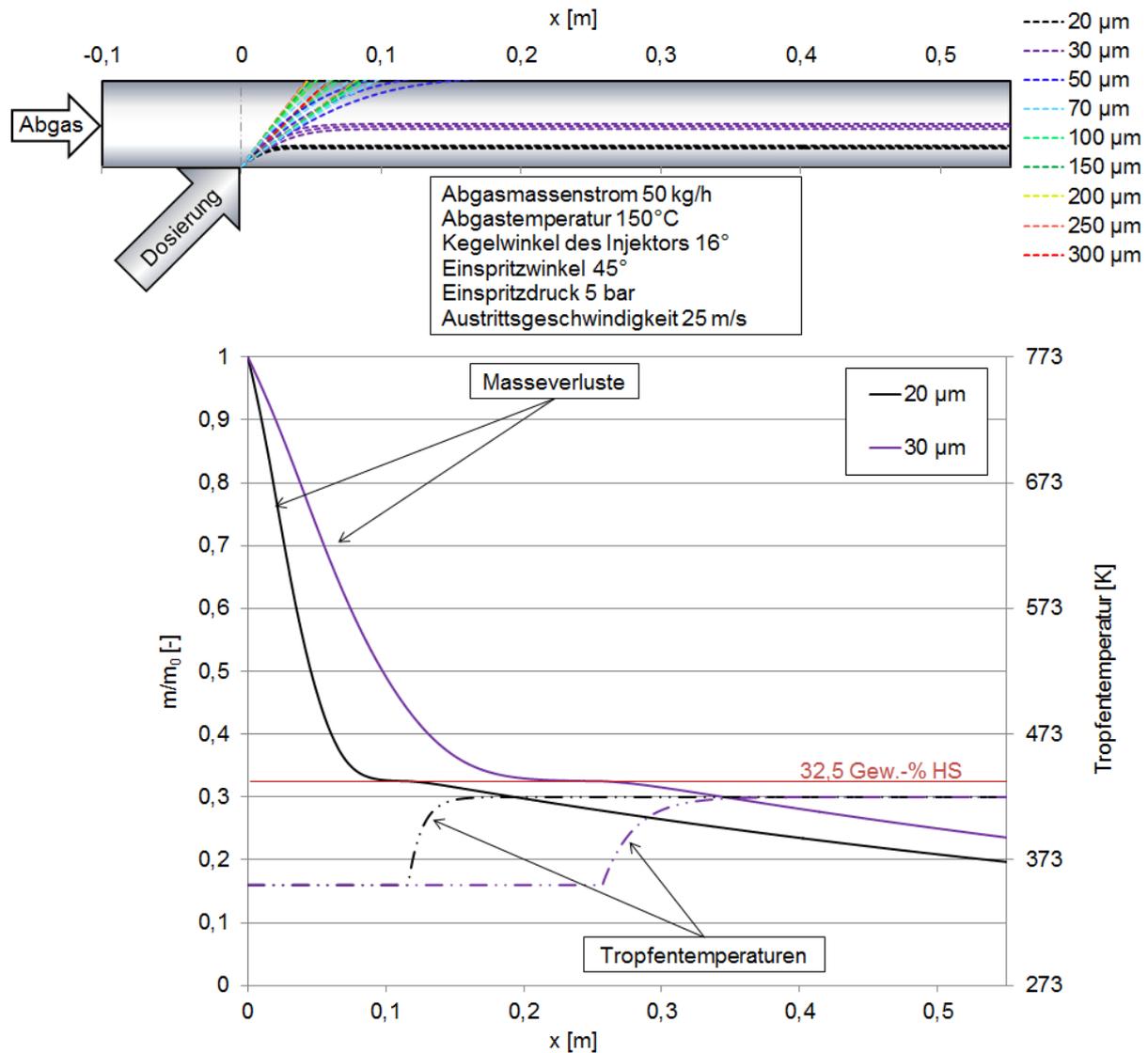


Abbildung 38: Tropfenflugbahnen repräsentativer Durchmesserklassen in der Mischstrecke (oben), Masseverluste und Tropfentemperatur der Tropfen, die der Abgasströmung folgen und keinen Wandkontakt erfahren, BP 1 (unten)

Während der Tropfenverdunstung bleibt die Tropfentemperatur in einem Beharrungszustand. Die in den Tropfen eingebrachte Wärmeleistung wird der Modellvorstellung folgend vollständig zur Verdunstung aufgewendet. Nach erfolgter Verdunstung des gesamten Wassers aus dem HWL-Tropfen, bei einer normierten Tropfenmasse von 32,5 Gew.-%, kommt es zu einem Temperaturanstieg des Tropfens, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen eingebrachter Wärmemenge und der verbrauchten Wärmemenge durch die endotherme Zersetzungsreaktion einstellt. Diese zweite Beharrungstemperatur nähert sich in allen untersuchten Betriebspunkten an

die Temperatur des umströmenden Abgases an. Der Grund dafür liegt in der verhältnismäßig geringen Reaktionsgeschwindigkeit der Thermolyse und der damit verbundenen geringen Wärmemenge, die aufzubringen ist. Im Vergleich dazu ist die vom Abgas an den Tropfen übertragene Wärmemenge um ein Vielfaches höher, sodass die endotherme Zersetzungsreaktion von Harnstoff nur einen untergeordneten Einfluss auf die Wärmebilanz des Tropfens hat.

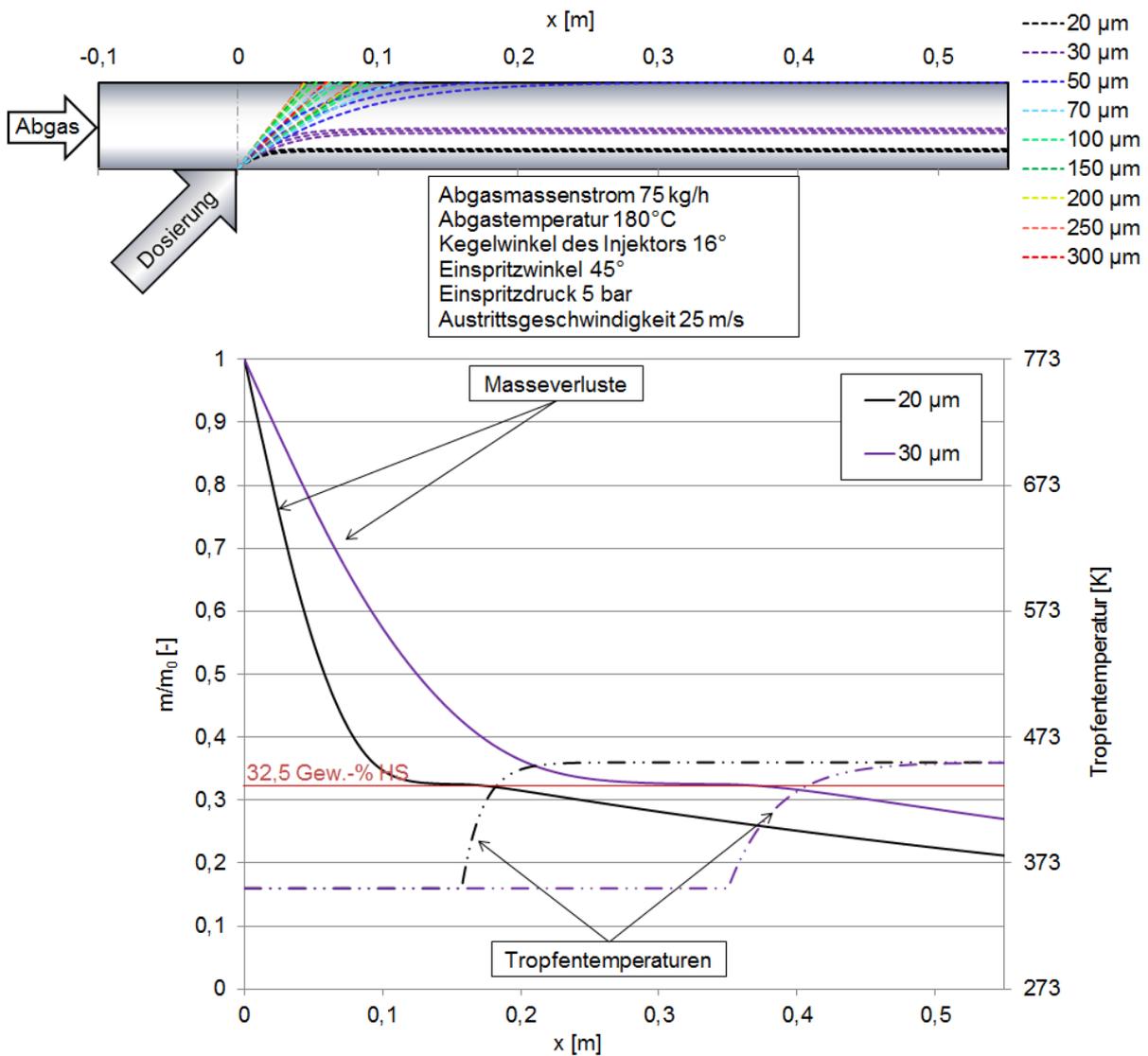


Abbildung 39: Tropfenflugbahnen repräsentativer Durchmesserklassen in der Mischstrecke (oben), Masseverluste und Tropfentemperatur der Tropfen, die der Abgasströmung folgen und keinen Wandkontakt erfahren, BP 2 (unten)

Abbildung 39 zeigt in Bezug auf die Tropfenabdrift, die Tropfenverdunstung und die Harnstoffzersetzung ein sehr ähnliches Verhalten wie der Leerlauf-Betriebspunkt in Abbildung 38. Tropfen mit einem Durchmesser größer 30 µm treffen innerhalb der Mischstrecke auf die gegenüberliegende Rohrwand, während aus Tropfen mit einem

kleineren Durchmesser das Wasser verdunstet und die Thermolyse einsetzt. Die Zeitskalen für die Tropfenverdunstung unterscheiden sich zwischen dem Leerlauf-Betriebspunkt BP 1 und BP 2 nur geringfügig.

Abbildung 40 zeigt die Tropfen trajektorien und den Massenverlust für den Niedriglastpunkt E-BP 3. Im Gegensatz zu Abbildung 38 und Abbildung 39 folgen in diesem Betriebspunkt Tropfen mit bis zu einem Durchmesser von 50 μm der Abgasströmung. Während aus Tropfen mit einem initialen Durchmesser von 20 μm bis 30 μm das Wasser vollständig verdunstet und die thermische Zersetzung einsetzt, durchfliegen Tropfen mit 50 μm die Mischstrecke und erreichen als aufkonzentrierte HWL den Katalysatoreintritt.

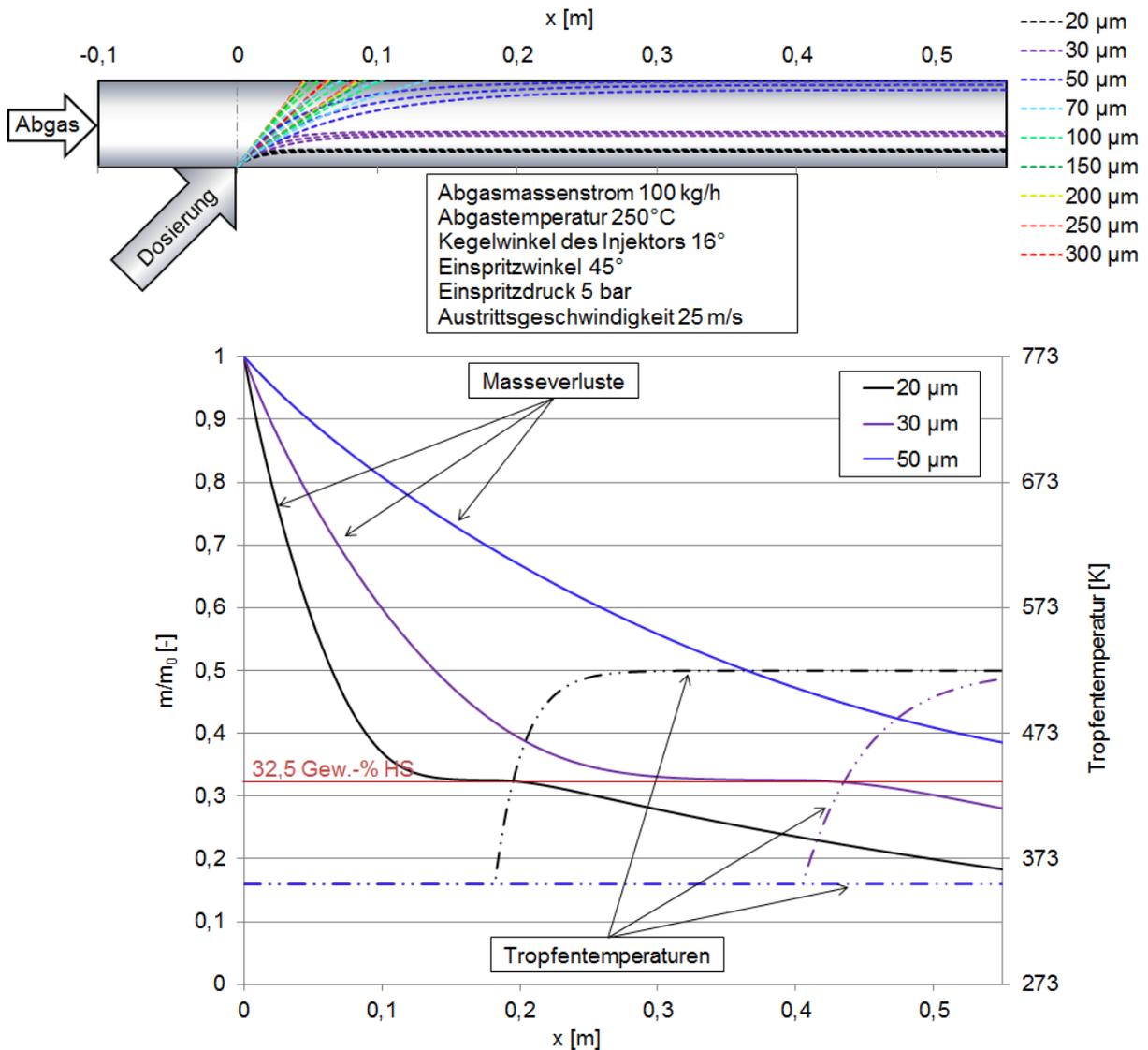


Abbildung 40: Tropfenflugbahnen repräsentativer Durchmesserklassen in der Mischstrecke (oben), Massenverluste und Tropfentemperatur der Tropfen, die der Abgasströmung folgen und keinen Wandkontakt erfahren, E-BP 3 (unten)

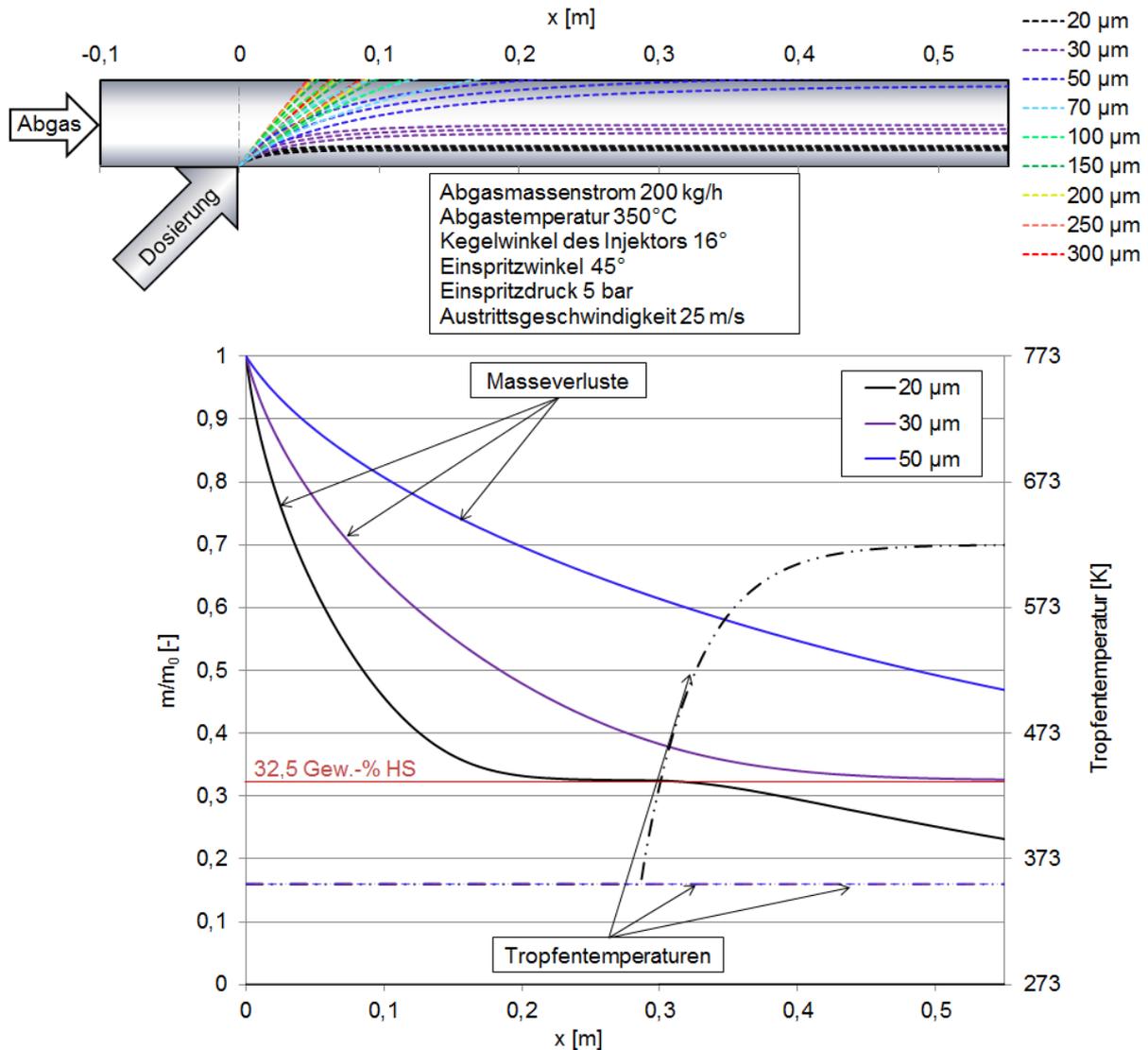


Abbildung 41: Tropfenflugbahnen repräsentativer Durchmesserklassen in der Mischstrecke (oben), Masseverluste und Tropfentemperatur der Tropfen, die der Abgasströmung folgen und keinen Wandkontakt erfahren, E-BP 4 (unten)

Die Analyse der Tropfentrajektorien zeigt, dass bei Betriebspunkten höherer Last, E-BP 4 und E-BP 5, die Tropfenabdrift von Tropfen unter 50 µm weniger stark ausgeprägt ist als beim untersuchten Niedrig-Lastpunkt E-BP 3. Diese Erkenntnis steht im scheinbaren Widerspruch mit den Ergebnissen von Fischer in [9] und [102] aus Abbildung 8. Die Ursache für diese Diskrepanz liegt zum Teil in der abnehmenden Dichte des Abgasstroms mit steigender Abgastemperatur und damit verbunden in einer Verringerung der auf den Tropfen wirkenden Gaskraft nach Gl. (3.20). Neben der abnehmenden Gasdichte mit zunehmender Abgastemperatur wird die Tropfenabdrift noch durch einen weiteren Effekt beeinflusst. Das erstellte Modell berechnet nicht nur die Trajektorie für einen Tropfen konstanter Größe, sondern beschreibt

auch den Masseverlust durch Verdunstung und durch die thermolytische Harnstoffzersetzung. Das heißt, die Tropfengröße nimmt mit zunehmender Verweilzeit in der Mischstrecke ab und reduziert in weiterer Folge dessen kinetische Energie in Injektionsrichtung, die für die Ausprägung der Tropfenabdrift mitverantwortlich ist.

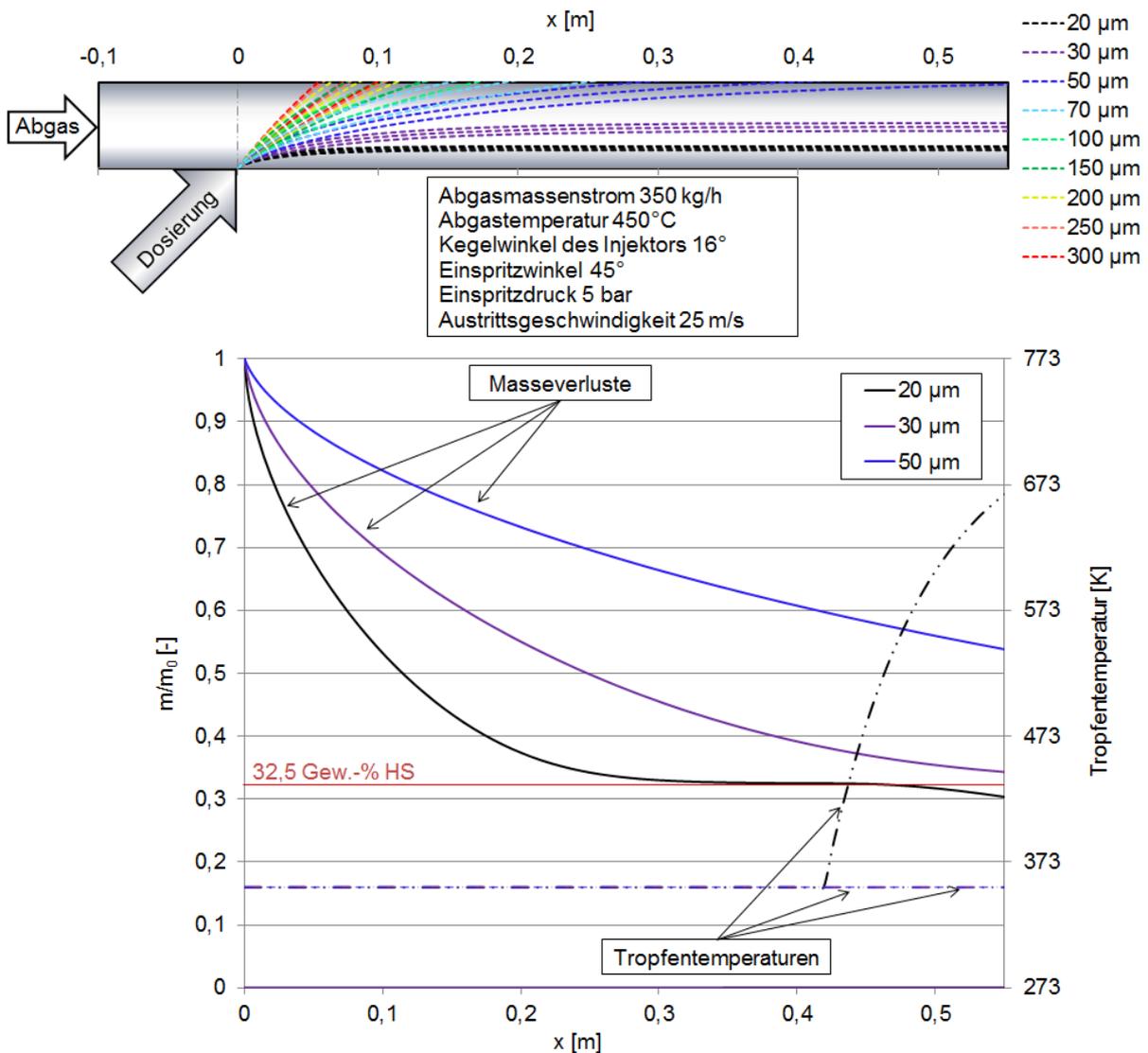


Abbildung 42: Tropfenflugbahnen repräsentativer Durchmesserklassen in der Mischstrecke (oben), Masseverluste und Tropfentemperatur der Tropfen, die der Abgasströmung folgen und keinen Wandkontakt erfahren, E-BP 5 (unten)

Dieses Verhalten verändert sich erst bei Betriebspunkten mit noch höheren Gasgeschwindigkeiten. Abbildung 43 und Abbildung 44 zeigen die Tropfenflugbahnen für solche Extremfälle, die theoretisch betrachteten Volllastpunkte. Der zuvor beschriebene Effekt, dass der zunehmende Masseverlust eines Tropfens bei geringen bis mittleren Gasgeschwindigkeiten einen großen Einfluss auf die Tropfenabdrift hat, wird in diesem Betriebspunkt durch die sehr hohe Gasgeschwindigkeit, die zu kurzen

Verweilzeiten und zu großen am Tropfen angreifenden Gaskräften führt, überkompensiert.

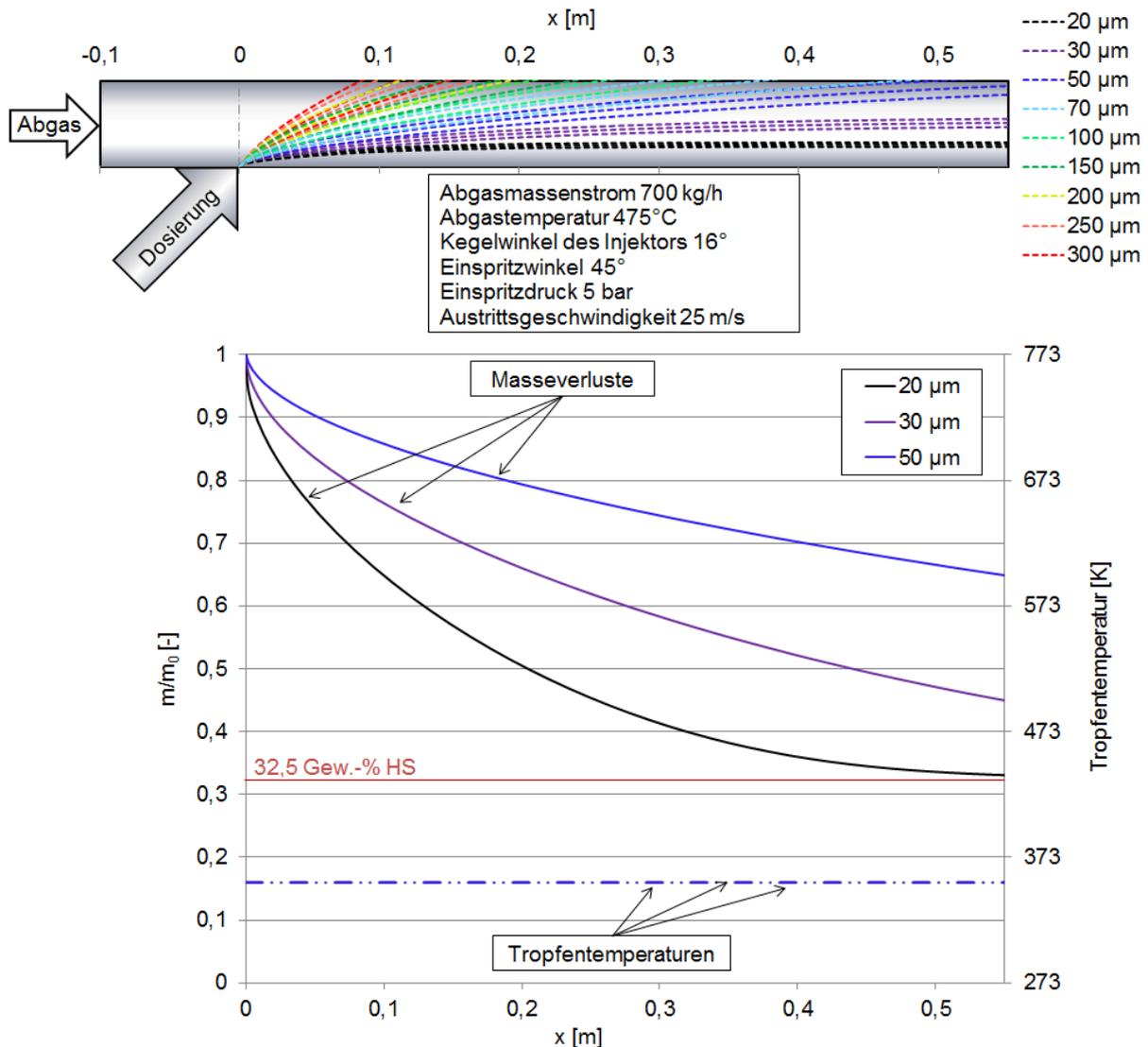


Abbildung 43: Tropfenflugbahnen repräsentativer Durchmesserklassen in der Mischstrecke (oben), Masseverluste und Tropfentemperatur der Tropfen, die der Abgasströmung folgen und keinen Wandkontakt erfahren, BP 6 (unten)

Die Tropfenflugbahnen für den Betriebspunkt BP 7 zeigen, dass selbst Tropfen mit einem Durchmesser von 70 µm von der Abgasströmung mitgerissen werden und die Mischstrecke ohne Wandkontakt durchfliegen. Für beide Vollastpunkte gilt, dass aus keinem Tropfen, egal welcher Größe, in der kurzen verfügbaren Verweilzeit in der Mischstrecke das Wasser vollständig verdunstet. Somit ist auf alle Fälle damit zu rechnen, dass die Tropfen als wässrige HWL den Katalysatoreintritt erreichen und erst dort verdampfen bzw. thermisch zersetzt werden.

Abbildung 45 zeigt für alle betrachteten Betriebspunkte die Dichte des Abgases, die Gasgeschwindigkeit und die Verweilzeit eines einzelnen Tropfens mit einer Größe von 30 μm in der Mischstrecke. Deutlich erkennbar ist die stark reduzierte Verweilzeit dieses Tropfens mit ansteigender Gasgeschwindigkeit in der Mischstrecke.

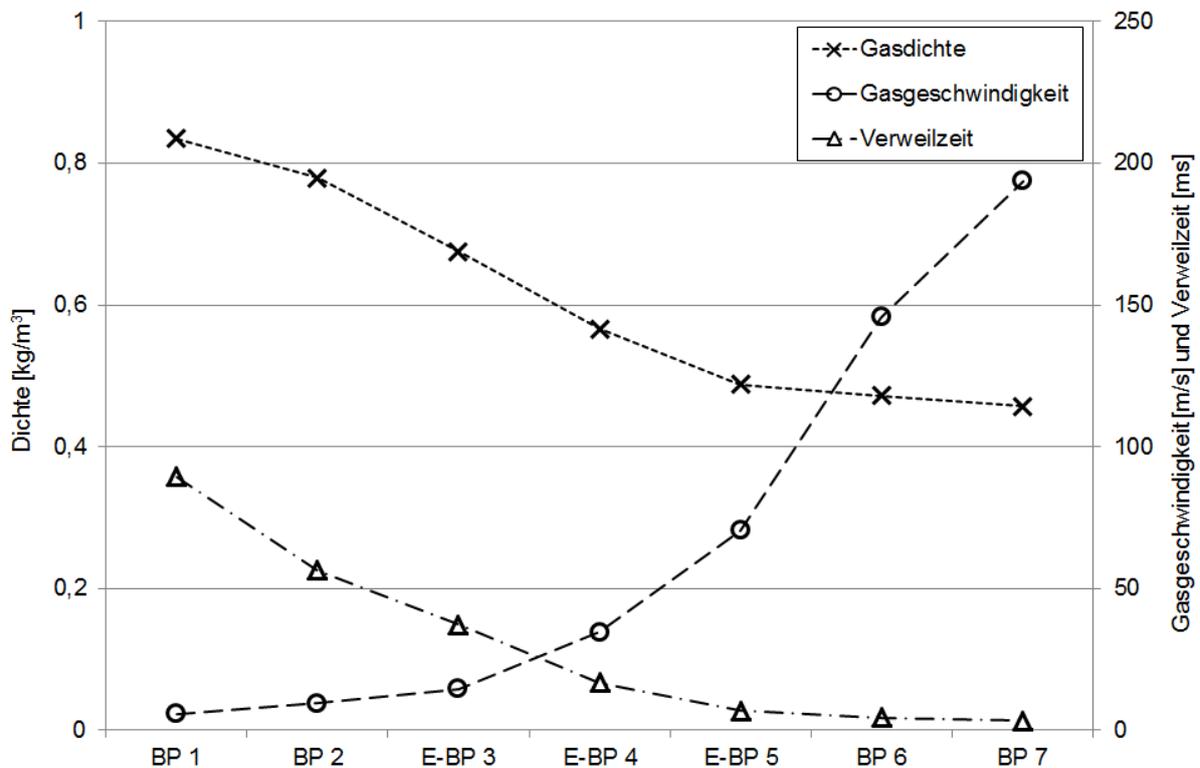


Abbildung 45: Gasdichte, Gasgeschwindigkeit und Verweilzeit eines einzelnen Tropfens mit einem Durchmesser von 30 μm in der Mischstrecke

Mithilfe der auf diese Weise gewonnenen Daten, bzw. der kritischen Durchmesser, die den Abgasstrom gerade nicht mehr durchdringen und der Strömung folgen, kann unter Kenntnis der primären Tropfengrößenverteilung der Masseanteil der eingesetzten HWL bestimmt werden, bei dem es zum Kontakt mit der gegenüberliegenden Rohrwand kommt. Als Basis für diese Betrachtung dient der ermittelte Rosin-Rammler-Fit nach Gl. (5.1) und Tabelle 9 für die experimentell bestimmte Tropfengrößenverteilung des Injektors mit einem Kegelöffnungswinkel von 16° und einem Einspritzdruck von 5 bar.

Zusammenfassend stellt Abbildung 46 für alle untersuchten Betriebspunkte dar, wie groß der Anteil der eingespritzten HWL ist, bei dem es zumindest zu einem primären Kontakt mit der gegenüberliegenden Rohrwand innerhalb der Mischstrecke kommt, und wie groß der Massenanteil ist, der der Abgasströmung folgt.

Deutlich erkennbar ist, dass trotz einer starken Beeinflussung der Tropfenflugbahnen durch den Abgasstrom der Masseanteil der eingedüsten HWL der die Rohrwand erreicht nur in relativ geringem Ausmaß variiert. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der Tropfengrößenverteilung der eingedüsten HWL mit einem sehr kleinen Anteil kleiner Tropfen, vgl. Abbildung 30.

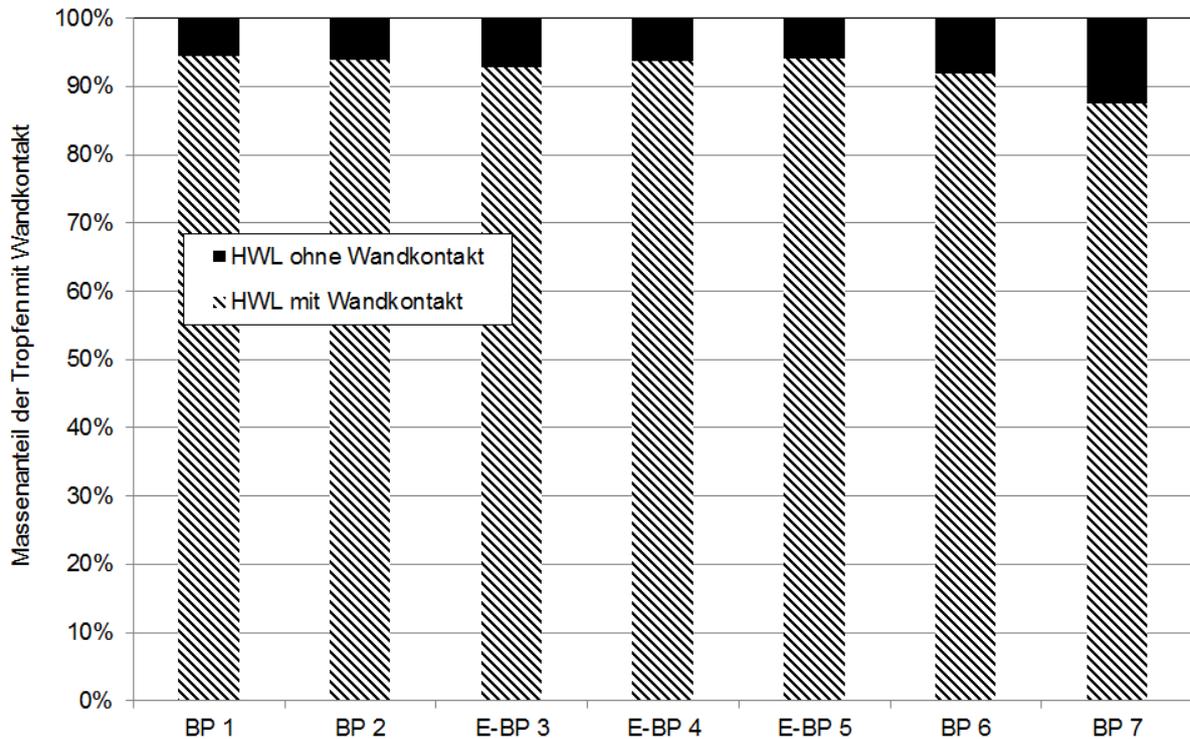


Abbildung 46: Masseanteile der eingedüsten HWL bei der es zum primären Wandkontakt kommt, bzw. die der Abgasströmung folgt

5.2.3 Ammoniakaufbereitung aus dem frei fliegenden Spray

Die thermische Zersetzung eines sich im Abgasstrom bewegenden HWL-Tropfens wurde bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben. Aus den numerisch bestimmten Masseverlusten durch Thermolyse eines frei fliegenden Tropfens lässt sich der Umsatz von Ammoniak aus den frei fliegenden Tropfen bestimmen. Der Umsatz ist dabei der Quotient aus dem thermisch zersetzten Harnstoff und der Gesamtmenge an Harnstoff, die in Form von HWL eingebracht wurde, nach Gl. (5.2).

$$X_{HS} = \frac{n_{HS_0} - n_{HS_1}}{n_{HS_0}} \quad \text{Gl. (5.2)}$$

Aus den Berechnungen der Tropfentrajektorien geht bereits hervor, dass für die Betriebspunkte BP 6 und BP 7 selbst für die kleinsten betrachteten Durchmesserklassen die Verweilzeit nicht ausreicht, um die der Thermolyse vorgelagerte Tropfenverdunstung vollständig ablaufen lassen zu können, vgl. Abbildung 43 und Abbildung 44 jeweils unten dargestellt. Tabelle 10 zeigt für alle untersuchten Betriebspunkte die Umsätze von Harnstoff und die Konzentration von Ammoniak und Isocyanensäure, welche durch frei fliegende HWL-Tropfen am Ende der Mischstrecke erzielt werden.

Tabelle 10: Dosiermenge, Harnstoffumsatz und berechnete Konzentrationen von Ammoniak und Isocyanensäure aus frei fliegenden Tropfen am Ende der Mischstrecke

Betriebspunkt	Dosiermenge HWL [g/h]	X_{HS} [-]	c_{NH_3} [ppm]	c_{HNCO} [ppm]
BP 1	5	0,28	0,044	0,044
BP 2	20	0,13	0,054	0,054
E-BP 3	20	0,15	0,047	0,047
E-BP 4	90	0,07	0,052	0,052
E-BP 5	90	0,02	0,008	0,008
BP 6	120	0	0	0
BP 7	120	0	0	0

Die äußerst geringen Umsätze von Harnstoff und die sehr kleinen Konzentrationen von Ammoniak haben ihre Ursache in der geringen HWL-Menge, die aufgrund der Größenverteilung des Sprays in der Lage ist, dem Abgasmassenstrom zu folgen. Wie bereits in Abbildung 46 diskutiert, durchdringt der größte Teil der eingedüsten HWL das Abgas, und es kommt zum Kontakt mit der gegenüberliegenden Rohrwand. Darüber hinaus steht dem Teil des Tropfenspektrums, der dem Abgas folgt, nur eine sehr kurze Verweilzeit zur Verfügung, sodass es quantitativ nur zu einer sehr geringen Zersetzung von Harnstoff und somit zur Bildung von Ammoniak und Isocyanensäure aus dem frei fliegenden Tropfen kommt. Die Modellrechnung zeigt gleiche Konzentrationen von Ammoniak und Isocyanensäure am Ende der Mischstrecke, was einerseits auf die äquimolare Bildung beider Spezies zurückzuführen ist, andererseits auch durch die sehr langsame Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse von Isocyanensäure hervorgerufen wird.

5.2.4 Fazit zur Reduktionsmittel/Abgas-Interaktion

Sowohl numerisch, als auch experimentell konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen Teilprozesse der Ammoniakaufbereitung - im Speziellen die Verdunstung und die thermische Zersetzung - scharf voneinander abgegrenzt werden können. Für einen sich im Abgas bewegenden Tropfen kommt es aufgrund der Verdunstung des Wassers und der thermischen Harnstoffzersetzung zu einem Masseverlust, der im Vergleich zu einem massekonstanten Tropfen eine andere Flugbahn aufweist. Die vereinfachte Verwendung von Wassertropfen anstelle von HWL führt ebenfalls zu einem nicht unerheblichen Fehler, der mit der Dampfdruckabsenkung durch den gelösten HS in der HWL zu begründen ist. Diese Dampfdruckabsenkung führt dazu, dass der HWL-Tropfen langsamer verdunstet als ein reiner Wassertropfen. Durch die Implementierung eines kinetischen Ansatzes für die Thermo- und Hydrolyse in das Reduktionsmittel/Abgas-Interaktionsmodell kann so das reale Verhalten sehr gut abgebildet und können Fehler durch die beschriebenen Masseverluste vermieden werden.

Für die untersuchte Mischstrecke konnte gezeigt werden, dass es in allen Betriebspunkten beim größten Teil des eingedüsten HWL-Sprays zum Kontakt mit der gegenüberliegenden Rohrwand kommt.

Der geringe Teil der Tropfen, die aufgrund ihrer Größe in der Lage sind, dem Abgasstrom zu folgen und aus dem umgebenden Abgas zu reagieren, hat keinen Einfluss auf eine ausreichende Bereitstellung von Ammoniak, da diese Tropfen nur einen sehr kleinen Anteil des gesamten Tropfenspektrums ausmachen.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Betrachtungen, dass der Großteil der eingedüsten HWL mit diesem Versuchsaufbau einen Wandkontakt erfährt, ein kleiner Teil dem Abgasstrom folgen kann und den Katalysatoreintritt in flüssiger Form erreicht und nur ein vernachlässigbar kleiner Teil innerhalb der Mischstrecke tatsächlich zu Ammoniak reagiert.

5.3 Reduktionsmittel/Wand-Interaktion

5.3.1 Hydrodynamik beim Wandkontakt

Wie in Kapitel 5.2 diskutiert, kommt es für die untersuchte HWL-Dosierung innerhalb der Mischstrecke zu einem stark ausgeprägten Kontakt zwischen HWL-Tropfen und der Rohrwand. In diesem Abschnitt soll geklärt werden, welche Effekte im unmittelbaren Moment des primären Wandkontakts auftreten. Die von Kuhnke [90] postulierte und von Birkhold in [46] für HWL modifizierte Regimeeinteilung wird für die untersuchten Betriebspunkte zur Anwendung gebracht.

Zur Einteilung in die einzelnen Regime Deposition, Rebound, Splash und Breakup werden aus dem Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modell die Auftreffgeschwindigkeit, der Auftreffwinkel und die momentane Tropfengröße gewonnen und die Kennzahl K nach Mundo et al. [89] und Kuhnke [90] gemäß Gl. (3.52) bestimmt, siehe Abbildung 47. Diese K -Zahl ist ein Maß für die Belastung des Tropfens beim Wandkontakt unter Berücksichtigung der viskosen Kräfte im Tropfenfluid. Tropfen, die im Moment des Wandkontaktes große K -Zahlen haben, neigen verstärkt zum mechanisch initiierten Tropfenaufbruch beim Wandkontakt.

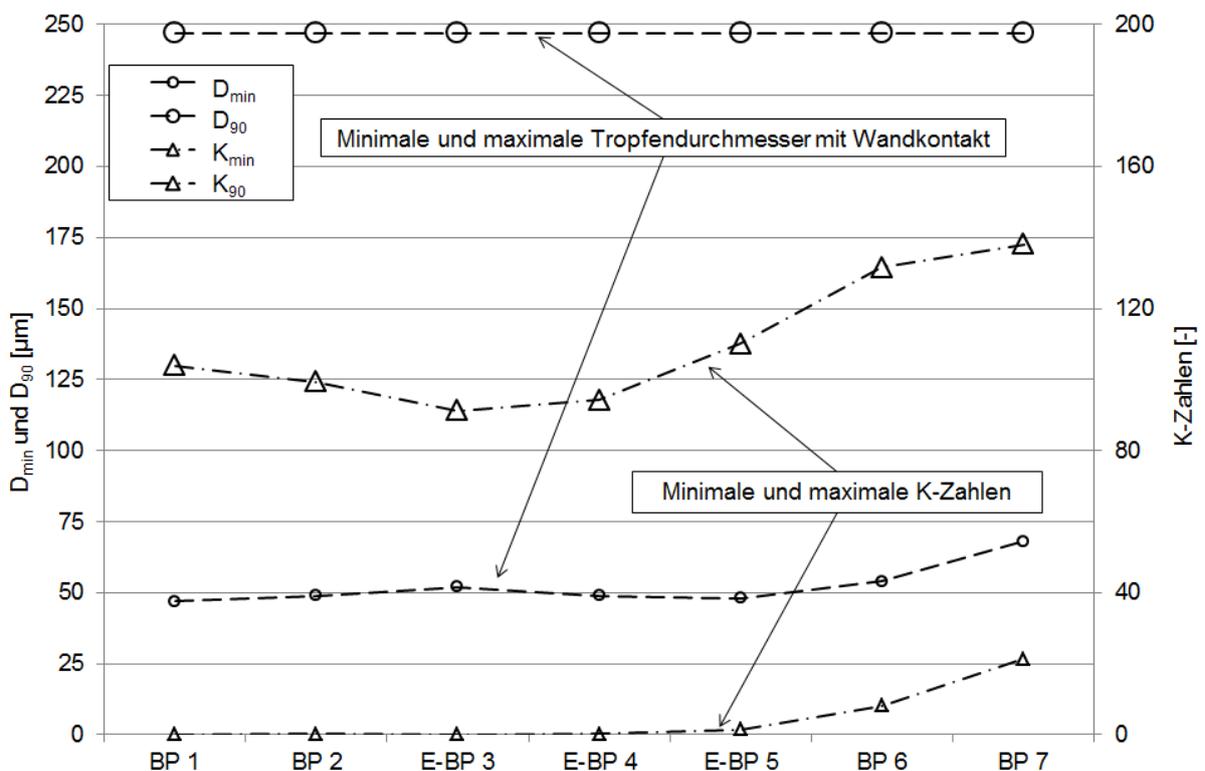


Abbildung 47: Tropfendurchmesser und berechnete K -Zahlen der untersuchten Betriebspunkte

Da verschiedene Tropfengrößen zu unterschiedlichen K -Zahlen führen, wurde die Berechnung für den minimalen Durchmesser D_{min} durchgeführt, bei dem es innerhalb der Mischstrecke zu einem Wandkontakt kommt und für den D_{90} -Durchmesser des verwendeten Tropfenspektrums als entsprechenden Maximalwert für K .

Zur Ermittlung des Temperaturverhältnisses wird die für alle Betriebspunkte experimentell bestimmte Rohrwandtemperatur mit der in Kapitel 3.3.5 berechneten Siedetemperatur von HWL ins Verhältnis gesetzt. Abbildung 48 stellt die Gas- und Wandtemperaturen der Rohrwand gegenüber der Dosierstelle für alle untersuchten Betriebspunkte dar.

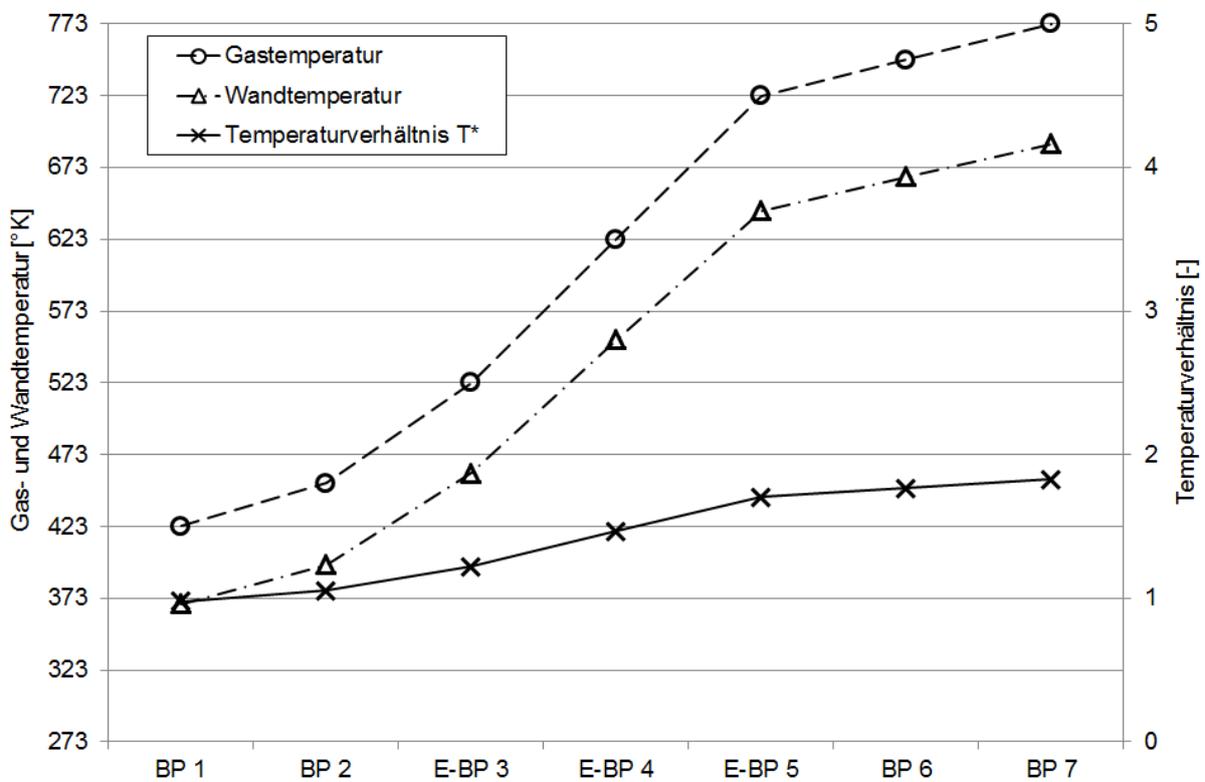


Abbildung 48: Temperaturverhältnisse, Gas- und Wandtemperaturen der untersuchten Betriebspunkte

Anhand der K -Zahlen und der Temperaturverhältnisse können die zu erwartenden Regime für jeden Betriebspunkt Abbildung 49 entnommen werden. Die Lage der jeweiligen Betriebspunkte wurde als ein Bereich markiert, dessen unteres Ende jeweils von der K -Zahl des minimalen Durchmessers und die obere Grenze vom D_{90} -Durchmesser repräsentiert werden. Um die Aussagekraft dieser Regimeeinteilung zu erhöhen, wird zusätzlich die entsprechende K -Zahl für den D_{50} -Durchmesser des emittierten Tropfenspektrums abgebildet.

Die Betriebspunkte BP 1, BP 2 und E-BP 3 liegen mit ihren jeweiligen Temperaturverhältnissen unter dem kritischen Temperaturverhältnis von 1,37. Unter Betrachtung der K-Zahlen der jeweiligen Randbedingungen, kann somit ausgeschlossen werden, dass für diese Betriebspunkte das Rebound- oder das Break up-Regime zur Beschreibung der Tropfen/Wand-Wechselwirkung in Frage kommt. Die Betriebspunkte mit Wandtemperaturen über dem kritischen Temperaturverhältnis, E-BP 4, E-BP 5, BP 6 und BP 7, liegen aufgrund der steigenden K-Zahlen zwischen dem Rebound- und dem Break up-Regime.

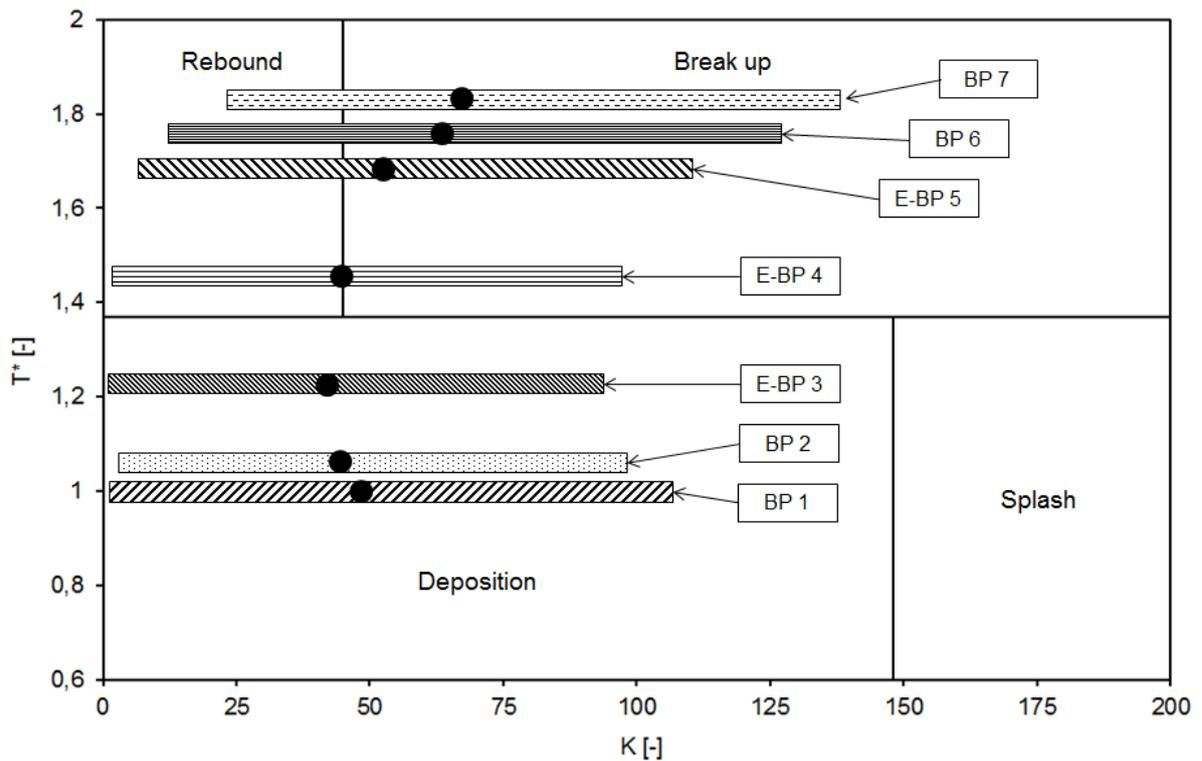


Abbildung 49: Lage der untersuchten Betriebspunkte innerhalb der Regime nach Kuhnke [90] und Birkhold [55], Kennzeichnung der K-Zahl des D_{50} -Durchmessers durch punktförmige Markierung

Die in Abbildung 49 dargestellten Zahlenwerte sind zusätzlich in Tabelle 11 angeführt.

Tabelle 11: Auflistung der berechneten K -Zahlen und der ermittelten Temperaturverhältnisse

	T^* [-]	D_{\min} [μm]	K_{\min} [-]	D_{50} [μm]	K_{50} [-]	D_{90} [μm]	K_{90} [-]
BP 1	0,98	47	0,15	127	48,82	247	104,1
BP 2	1,05	49	0,28	127	45,15	247	99,35
E-BP 3	1,22	52	0,13	127	41,28	247	91,25
E-BP 4	1,47	49	0,17	127	44,97	247	94,24
E-BP 5	1,71	48	1,48	127	55,01	247	109,99
BP 6	1,77	54	9,21	127	61,65	247	131,65
BP 7	1,83	68	21,45	127	64,76	247	138,02

Im Unterschied zu einigen bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten kann für die vorliegende Konfiguration das Regime Splash ($K > 150$) ausgeschlossen werden. Die Ursache liegt mit großer Wahrscheinlichkeit darin, dass für viele Arbeiten stark vereinfachte Tropfenbewegungsmodelle verwendet wurden, die nicht in der Lage sind, einen Masseverlust durch Verdunstung und thermische Zersetzung abzubilden. Diese abnehmende Tropfenmasse bzw. der sich verringernde Tropfendurchmesser bewirken eine reduzierte Normalgeschwindigkeit, mit der die Tropfen auf der gegenüberliegenden Rohrwand auftreffen. Diese Veränderung des Tropfendurchmessers wirkt sich auf die Tropfenreynoldszahl, nach Gl. (3.22), und auf die Weber-Zahl, nach Gl. (3.50) aus, aus denen gemeinsam die K -Zahl ermittelt wird.

Der Zusammenhang zwischen der Tropfenablenkung durch einen Gasstrom und der damit verbundenen starken Verringerung der Aufprallgeschwindigkeit wird in ähnlicher Weise auch in den Untersuchungen von Schwarzenberg in [103] beschrieben.

5.3.2 Post-Impingement-Tropfenspektren

Der Beschreibung der Tropfenflugbahnen und der Betrachtung der verschiedenen zu erwartenden Effekte im Moment des primären Wandkontakts folgt in diesem Abschnitt eine Diskussion der Tropfengrößenverteilung nach dem Wandkontakt. Zu diesem Zweck wurde die Tropfengrößenverteilung in der Mischstrecke 15 cm stromab-

wärts der Dosierstelle experimentell bestimmt. Gemäß den theoretischen Berechnungen des Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modells folgt ein kleiner Teil des Tropfenspektrums direkt der Abgasströmung und kann mittels Laserbeugung erfasst werden. Die verbleibenden Tropfen größerer Durchmesserklassen erfahren dagegen zwangsläufig Wandkontakt. Regimeabhängig kommt es für die untersuchte Mischstrecke an der Wand zu drei verschiedenen Effekten.

- Im Deposition-Regime verbleiben die auftreffenden großen Tropfen an der Rohrwand, bilden einen Wandfilm und sind für die Laserdiffraktometrie nicht mehr erfassbar. Somit sind für dieses Regime nur die Tropfengrößen zu erwarten, die der Abgasströmung direkt folgen.
- Im Rebound-Regime erfolgt unmittelbar nach dem Wandkontakt ein Abprallen der Tropfen auf einem ausgebildeten Dampfpolster. Dabei sind nur leichte Veränderungen in der Tropfengrößenverteilung zu erwarten.
- Das Break up-Regime beschreibt den thermisch induzierten Tropfenaufbruch. Es bildet sich ein deutlich feineres Sekundär-Tropfenspektrum aus.

Somit kommt es in den Regimen Rebound und Break up zu einer Überlagerung der abprallenden Tropfen mit dem Teil des Primär-Sprays, der dem Abgasstrom folgt.

Abbildung 50 und Abbildung 51 zeigen die berechneten Tropfenflugbahnen, die empirisch ermittelte Tropfengrößenverteilung des Sekundärsprays nach erfolgtem Wandkontakt und die Tropfengrößenverteilung, die sich aus dem Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modell ergibt. Die Bestimmung der Tropfenspektren nach dem Wandkontakt erfolgte durch eine Subtraktion aller auf der Rohrwand auftreffenden (und auch dort verbleibenden Tropfen, da Deposition-Regime dominant) vom Originalspektrum des Injektors.

Zu erwähnen ist dabei, dass die in der Legende zur Abbildung 50 farblich codierten Tropfengrößen nur dem anfänglichen Durchmesser direkt nach der Einspritzung entsprechen, die Trajektorie aber die Durchmesseränderung durch Verdunstung und thermische Zersetzung berücksichtigt. Der Betriebspunkt E-BP 3 liegt nach der beschriebenen Regimeinteilung vollkommen im Deposition-Regime, sodass Tropfen die die Rohrwand erreichen dort verbleiben, und nur mehr Tropfen, die dem Abgasstrom folgen, experimentell erfasst werden können. Die qualitative Veränderung der Tropfenspektren bestätigt die Aussagekraft des Reduktionsmittel/Abgas-

Interaktions-Modells insofern, als die Tropfendurchmesser, welche nach 0,15 m ohne Wandkontakt dem Abgasstrom folgen, in ähnlicher Größenklasse vorliegen. Neben dem gemessenen und dem simulierten Sekundärtropfenspektrum ist zur Orientierung das gemessene Primärtropfenspektrum dargestellt.

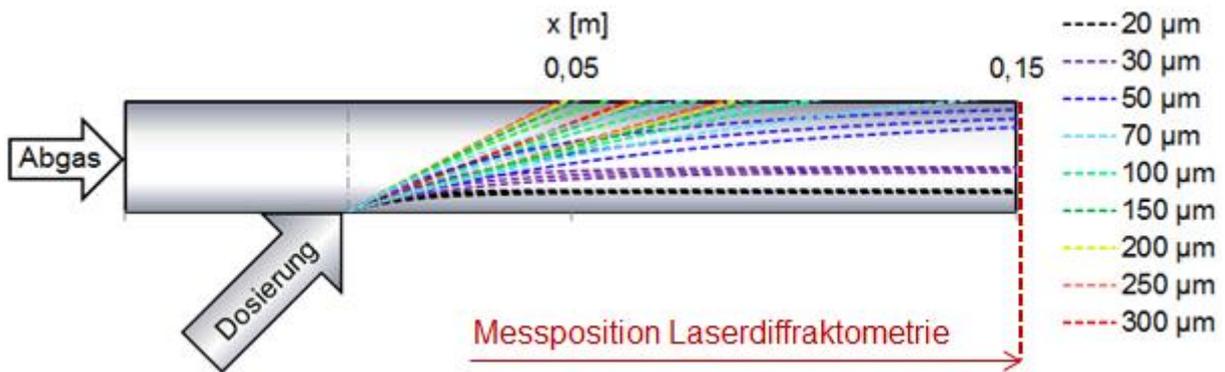


Abbildung 50: Berechnete Tropfentrajektorien bis zur Position der Laserdiffraktometrie, E-BP 3

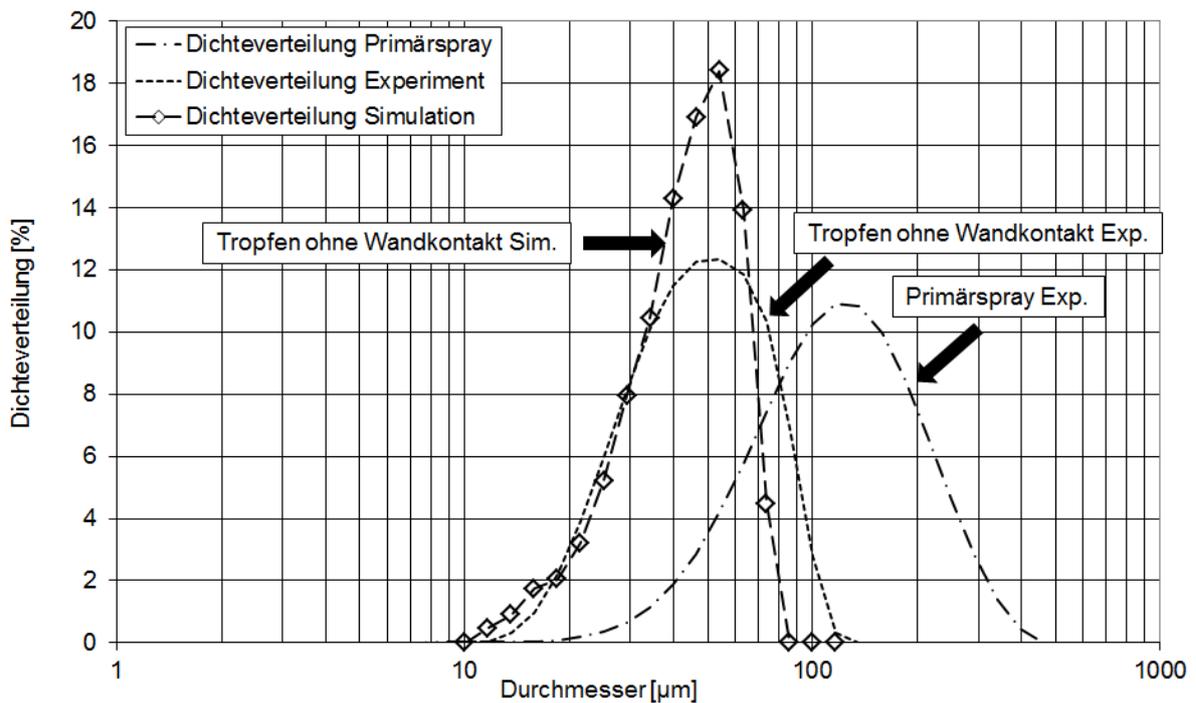


Abbildung 51: Größenverteilung des Primärsprays, experimentell und numerisch ermittelte Tropfen-größenverteilung nach dem Wandkontakt, E-BP 3

Abbildung 52 und Abbildung 53 zeigen die Tropfenflugbahnen für die in der Legende dargestellten Anfangsdurchmesser und die experimentell und durch Simulation bestimmten Sekundärtropfenspektren nach erfolgtem Wandkontakt im Betriebspunkt E-BP 4. Der Regimeeinteilung zufolge, welche in Kapitel 5.3.1 diskutiert wurde, sollte

der Betriebspunkt E-BP 4 aufgrund des überkritischen Temperaturverhältnisses teilweise im Rebound- bzw. im Break up-Regime liegen und ein anderes Verhalten als E-BP 3 erwarten lassen. Da jedoch die experimentellen Bestimmungen der Sekundär-Tropfenspektren in einem stationären Zustand durchgeführt wurden, kühlte die Rohrwand an der Kontaktstelle so weit ab, dass ein unterkritisches Temperaturverhältnis und somit eine Transition in das Deposition-Regime erfolgte. Dieses Verhalten wird zu einem späteren Zeitpunkt in Kapitel 5.3.3 eingehender behandelt.

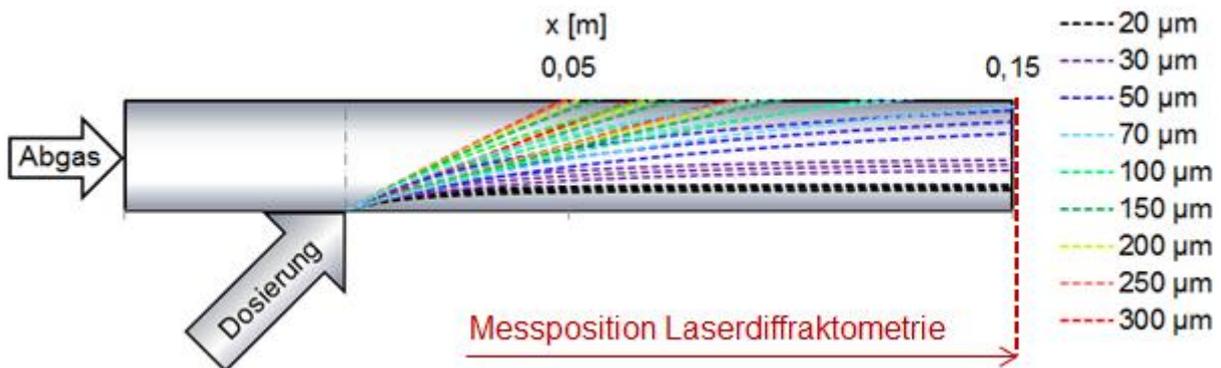


Abbildung 52: Berechnete Tropfentrajektorien bis zur Position der Laserdiffraktometrie, E-BP 4

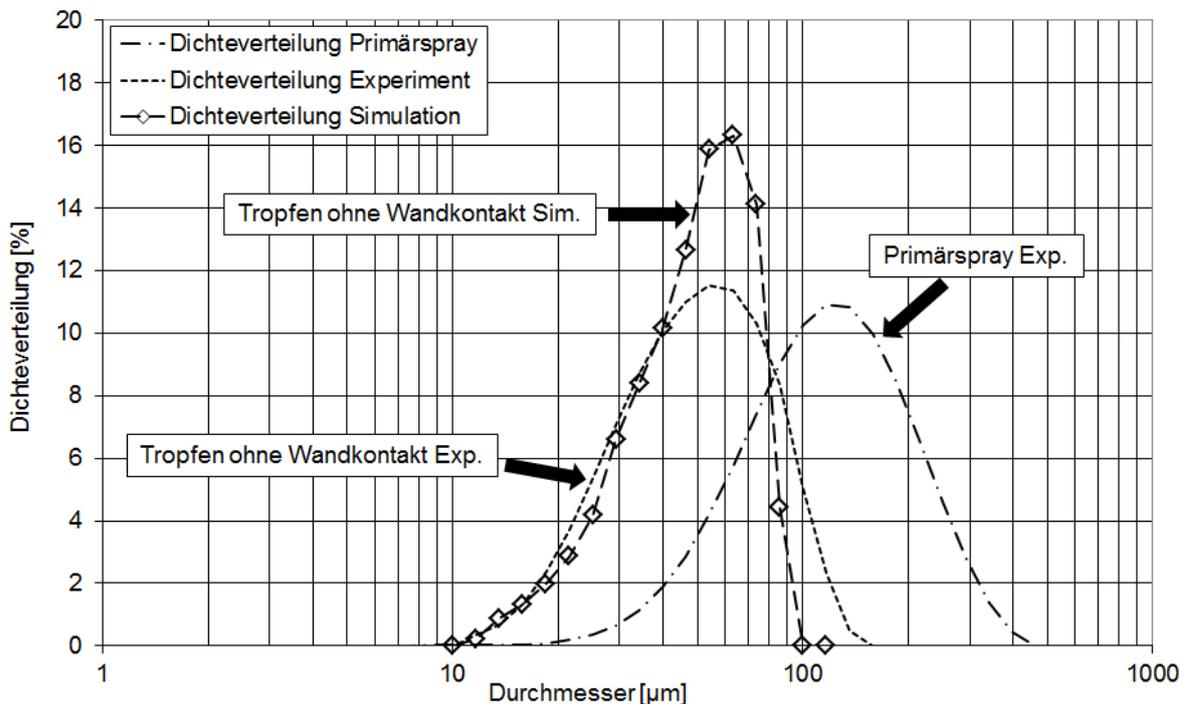


Abbildung 53: Größenverteilung des Primärsprays, experimentell und numerisch ermittelte Tropfen-
größenverteilung nach dem Wandkontakt, E-BP 4

Der Vergleich der Daten aus dem Simulationsmodell und der experimentell gewonnenen Ergebnisse für die Größenklassen der frei durch die Mischstrecke fliegenden Tropfen zeigt, dass das Modell für beide behandelten Betriebspunkte gut in der Lage

ist, die relevanten Durchmesserklassen abzubilden. Lediglich die relative Häufigkeit mit der Tropfen bestimmter Größe im Sekundär-Tropfenspektrum auftreten, ist speziell im Bereich des Modalwertes mit Ungenauigkeiten behaftet. Die Ursache dafür dürfte zum einen in der Auswertemethodik mit diskreten Durchmesserklassen, zum anderen aber auch in Messungenauigkeiten der Laserbeugungsmessung zu finden sein. Diese Abweichungen resultieren auch aus der geringen Konzentration der im Abgas frei fliegenden Tropfen, vgl. Abbildung 46. Die vergleichende Betrachtung mit 3D-CFD-Simulationsergebnissen von Fischer in [58] zeigt außerdem für die untersuchten Betriebspunkte E-BP 3 und E-BP 4 eine befriedigende Übereinstimmung.

Für Betriebspunkte mit höheren Abgastemperaturen konnte keine Abkühlung der Rohrwand unter das kritische Temperaturverhältnis festgestellt werden, sodass auf eine Betrachtung der Sekundär-Tropfenspektren verzichtet wurde.

5.3.3 Wärmeübergang beim Wandkontakt

In diesem Abschnitt wird die thermische Wechselwirkung zwischen der aufgetroffenen HWL und der Rohrwand beschrieben. Das Verhalten von HWL beim Kontakt mit einer heißen Oberfläche wird wesentlich durch die Oberflächentemperatur beeinflusst, und es stellen sich unterschiedliche Wechselwirkungen ein. Durch einen Wärmeübergang von der heißen Wand an die HWL kühlt die Oberfläche aus. Wenn die Oberflächentemperatur unter der kritischen Übertemperatur bzw. unter dem kritischen Temperaturverhältnis liegt, siehe Kapitel 3.3.5, oder darunter absinkt, kommt es zu einer Anlagerung des Fluids an der Oberfläche.

Die Wechselwirkung der eingedüsten Tropfen mit den Wänden der Abgasanlage und die Ausbildung von Wandfilm werden wesentlich von der Temperatur der benetzten Oberflächen bestimmt. Mithilfe von Infrarot-Thermografie kann diese wichtige Größe zeitaufgelöst aufgenommen werden. Neben der standardisierten Einzelaufnahme wurde die verwendete Wärmebildkamera mit einem Videosystem verknüpft, sodass auch eine dynamische, zeitaufgelöste Aufnahme der Rohrwandtemperaturen für die Experimental-Betriebspunkte in Videoqualität möglich ist.

Um eine korrekte Interpretation der Abkühlkurven zu gewährleisten wird in Abbildung 54 eine typische Abkühlkurve aus der Nukiyama-Siedekurve abgeleitet. Dieser theo-

retische Fall geht davon aus, dass zu Beginn der Einspritzung die Rohrwand deutlich wärmer (T_1) als die Siedetemperatur des auftreffenden Fluids ist. Unmittelbar nach Dosierbeginn kommt es zu einer leichten Abkühlung der Oberfläche durch die teilweise Verdampfung des Fluids. Diese Abkühlung ist auf die teilweise Verdampfung für die Ausbildung des Dampfpolsters im Bereich des Filmsiedens bzw. für kleinere räumlich voneinander isolierte Dampfpolster im Übergangssieden zurückzuführen. Nach dem Unterschreiten des Leidenfrostpunktes nimmt die Wärmestromdichte wieder zu, was zu einer quantitativ stärkeren Abkühlung der Oberfläche führt. Diese Wärmestromdichte erfährt am sogenannten Nukiyamapunkt ein Maximum, und an dieser Stelle kommt es zur größten zeitlichen Temperaturänderung an der Kontaktstelle. Nach dem Unterschreiten des Nukiyamapunkts sinkt die Wärmestromdichte und damit weiter die Temperatur der Oberfläche so lange, bis sich ein thermisches Gleichgewicht mit der Temperatur T_4 einstellt.

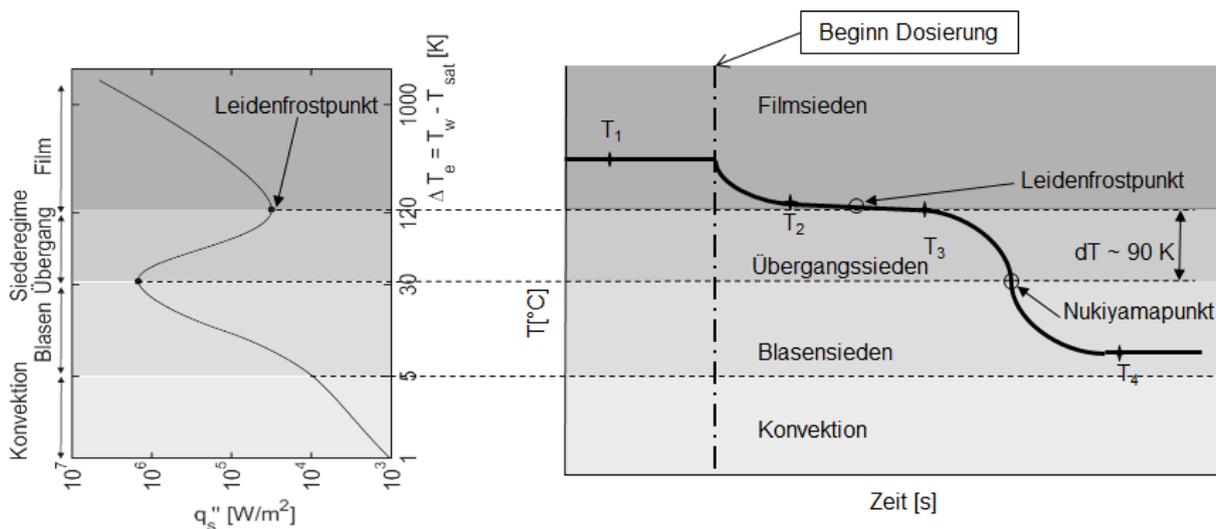


Abbildung 54: Einteilung in Siedebereiche durch Interpretation der Abkühlkurven

Nachfolgend werden die experimentell ermittelten Abkühlkurven für die experimentell betrachteten Betriebspunkte dargestellt und diskutiert.

Abbildung 55 zeigt die Abkühlkurven für drei verschiedene Messstellen für den Betriebspunkt E-BP 3. Die Ausgangstemperatur an der Rohrwand beträgt vor Dosierbeginn ca. 187°C , was zu einer Übertemperatur nach Gl. (3.58) von 83 K führt. Demzufolge kommt es zu einem recht intensiven Wärmeaustausch zwischen Oberfläche und Fluid, was zu einer schnellen Abkühlung der Rohrwand führt. Unter Berücksichtigung von Abbildung 54 kann darauf geschlossen werden, dass es im Betriebspunkt E-BP 3 von Beginn der HWL-Dosierung an zu einer Benetzung der Rohrwand an der

Kontaktstelle kommt. Dieser Wärmeübergang von der Oberfläche an das angelagerte Fluid führt so lange zu einer Temperaturabsenkung, bis sich ein Gleichgewicht aus einem Wärmetransport vom Abgas in die Rohrwand und von der Rohrwand an die HWL einstellt. Dieses thermische Gleichgewicht liegt im untersuchten Fall bei einer Temperatur von ca. 160°C, bzw. einer korrespondierenden Übertemperatur von 56 K.

Für den Betriebspunkt E-BP 3 gilt zusammenfassend, dass die Reduktionsmittel/Wand-Interaktion zu jedem Zeitpunkt der HWL-Dosierung im Bereich des Übergangssiedens stattfindet, und es aufgrund der Regimeeinteilung nach Kuhnke [90] sofort zu einer Benetzung der Rohrwand mit HWL kommt.

Darüber hinaus entspricht die geometrische Anordnung der Stellen an der Rohrwand mit der stärksten Abkühlung sehr genau den theoretischen Auftreffpunkten der Tröpfchen aus den Ergebnissen des Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modells. Nach dem Ende der HWL-Dosierung erfolgt eine Aufheizung der Kontaktstelle durch das Abgas.

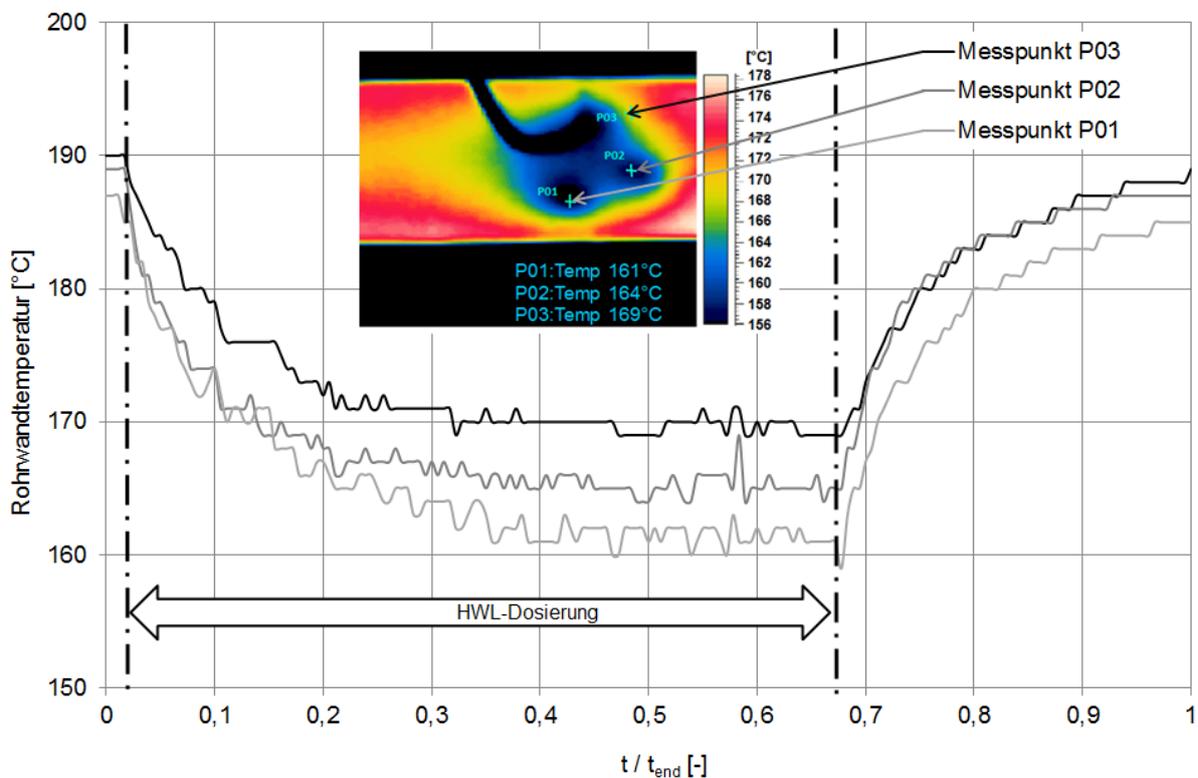


Abbildung 55: Zeitlicher Temperaturverlauf am Abgasrohr an der Kontaktstelle mit HWL und thermografische Aufnahme aus dem eingestellten thermischen Gleichgewicht, E-BP 3

Abbildung 57 zeigt in gleicher Weise die Abkühlung der Rohrwand an der Kontaktstelle mit HWL für den Betriebspunkt E-BP 4. Im Unterschied zu E-BP 3 aus Abbildung 55 liegt die Übertemperatur zu Beginn der Einspritzung bei 1,73 und ist damit überkritisch. Das heißt die anfänglich auftreffenden Tropfen prallen je nach Größe entweder auf einem Dampfpolster von der Kontaktstelle wieder ab (Rebound-Regime), oder zerfallen in ein kleineres Sekundär-Spray (Break up-Regime). Mit fortlaufender Dauer der Dosierung kühlt sich die Rohrwand zunächst ab, was auf einen Wärmeaustrag durch die Verdampfungswärme zurückzuführen ist, die für die Ausbildung der Dampfpolster erforderlich ist. Mit fortlaufender Einspritzdauer wird der Leidenfrostpunkt bei einer Temperatur von 243°C unterschritten, was einer Übertemperatur von 136 K entspricht, und es kommt zu einem verstärkten Wärmeübergang von der Oberfläche an das Fluid. Dies ist in Abbildung 57 durch die verstärkte Abkühlung ab einer normierten Zeit von ca. 0,3 zu erkennen. Ab diesem Punkt ist auch das eingangs überkritische Temperaturverhältnis unterkritisch geworden, und nun auftreffende Tropfen benetzen die Oberfläche. Damit ist es zu einer Transition vom Rebound bzw. Break up-Regime in das Deposition-Regime gekommen. Der weitere Wärmeaustausch mit der Rohrwand bewirkt, dass sich ebenfalls wie in E-BP 3 ein Verharrungszustand einstellt, der aus dem Wärmeeintrag in die Wand durch das Abgas und die abgegebene Wärme an das Fluid resultiert. Dieser Beharrungszustand wird bei einer Übertemperatur von 96 K (entspricht einer Wandtemperatur von 203°C) erreicht und liegt damit gleich wie E-BP 3 im Bereich des Übergangssiedens.

Der beschriebene thermische Gleichgewichtszustand, der beim Erreichen der zweiten Beharrungstemperatur erreicht ist, lässt sich durch eine Wärmebilanz an einem isoliert betrachteten Volumenelement der Rohrwand nachvollziehen. Abbildung 56 zeigt grafisch diesen Bilanzraum.

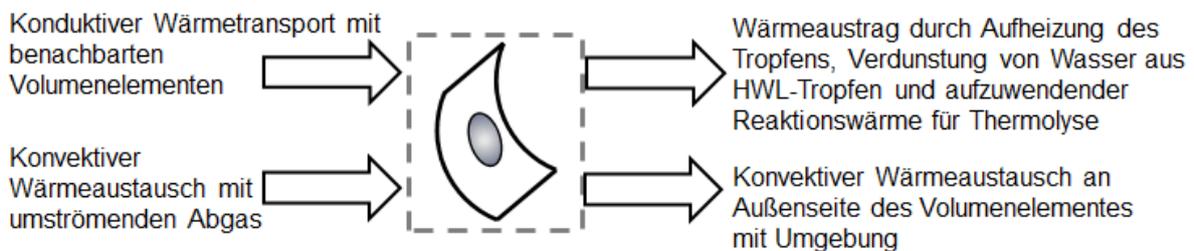


Abbildung 56: Wärmebilanz an einem isoliert betrachteten Volumenelement der Mischstrecke

Des Weiteren ist zu beobachten, dass es im Gegensatz zu Betriebspunkt E-BP 3 keine exakte Abgrenzung zwischen den Kontaktstellen der drei Einzelstrahlen des Injektors gibt. Die Ursache dafür dürfte darin liegen, dass das beschriebene Verhalten durch die Ablenkung des Sprays zu einem vermehrten Wandkontakt an dieser Stelle führt.

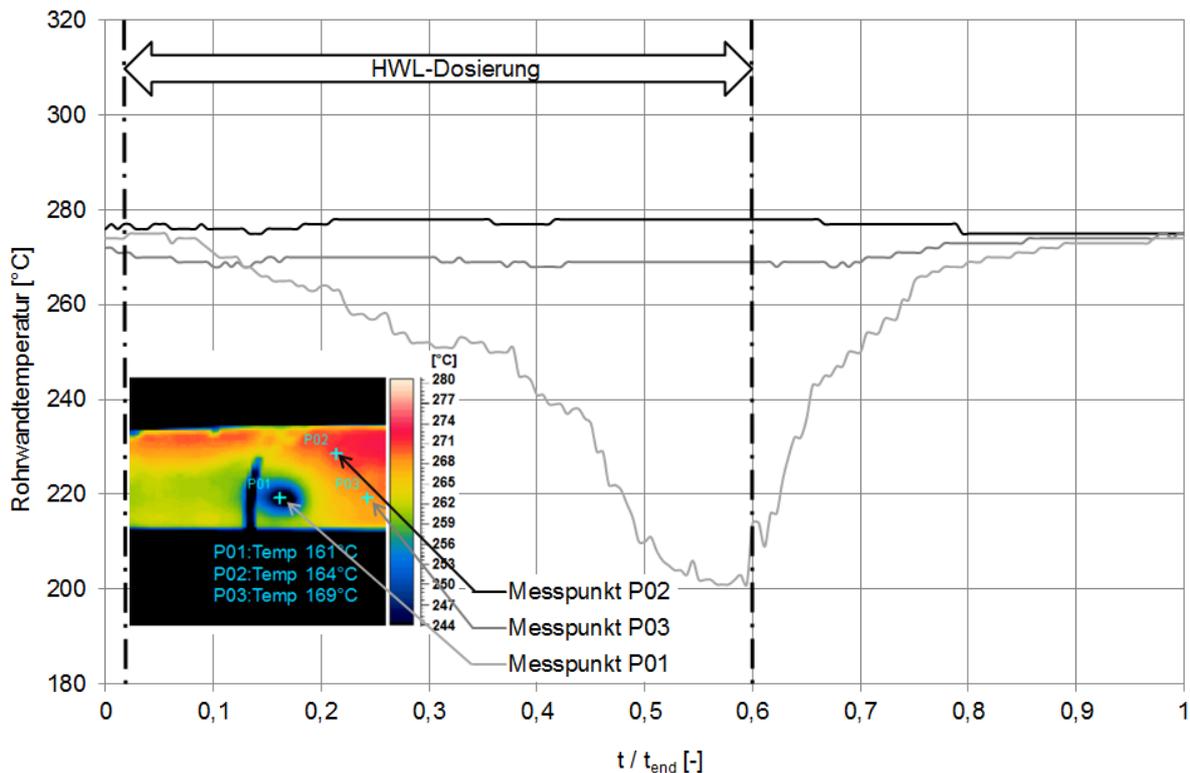


Abbildung 57: Zeitlicher Temperaturverlauf am Abgasrohr an der Kontaktstelle mit HWL und thermografische Aufnahme aus dem eingestellten thermischen Gleichgewicht, E-BP 4

Für den dritten experimentell untersuchten Betriebspunkt, E-BP 5, zeigt sich in Abbildung 58 die geringste Abkühlung der Rohrwand. Bedingt durch die hohe Abgastemperatur und die daraus resultierende hohe Wandtemperatur kommt es zu einer Übertemperatur von 236 K. Diese hohe Übertemperatur ist die Ursache dafür, dass es sowohl zu Beginn der HWL-Dosierung, als auch mit fortlaufender Dauer zu keiner Benetzung der Rohrwand kommt. Das Temperaturverhältnis vor der Einspritzung liegt bei 1,77 und ist damit stark überkritisch. Die auf die Rohrwand auftreffenden Tropfen werden demzufolge, egal welcher Größenklasse sie sind, entweder abprallen oder einen Tropfenaufbruch erfahren. Mit zunehmender Einspritzdauer kommt es zwar zu einer geringfügigen Abkühlung der Kontaktstellen bis auf eine Übertemperatur von 228 K, welche aber nicht ausreicht, um das Temperaturverhältnis in einen unterkritischen Bereich zu überführen. Im sich eingestellten thermischen Gleich-

wicht herrscht mit 1,6 immer noch ein überkritisches Temperaturverhältnis mit den gleichen Folgen für die auftreffenden Tropfen.

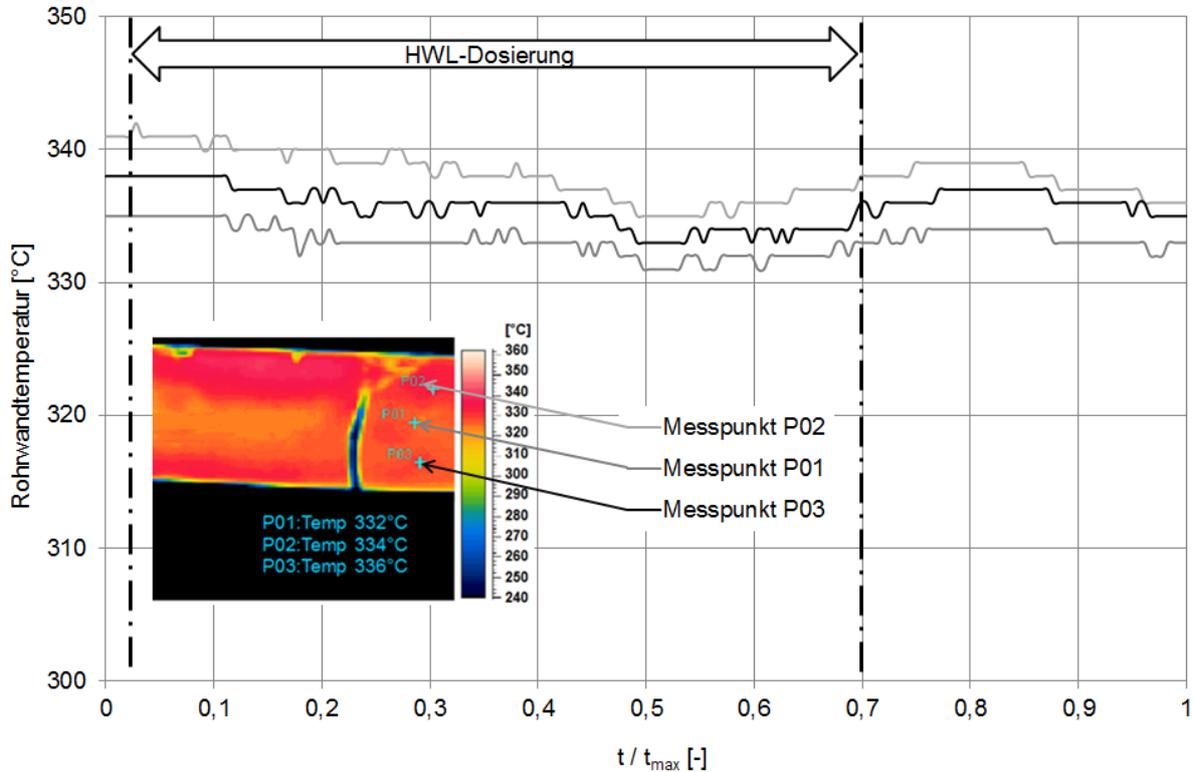


Abbildung 58: Zeitlicher Temperaturverlauf am Abgasrohr an der Kontaktstelle mit HWL und thermografische Aufnahme aus dem eingestellten thermischen Gleichgewicht, E-BP 5

5.3.3.1 Wärmeübergang an einem Mischelement

Unter der Annahme, dass das beschriebene Verhalten für jede Art von Oberfläche gilt, auf die ein HWL-Tropfen auftrifft, wurde an einem Heißgasprüfstand die Oberflächentemperatur bzw. das Abkühlverhalten eines Mischelements untersucht. Das in Abbildung 59 dargestellte Mischelement wird nach der HWL-Dosierung in den Abgasstrang eingesetzt und soll die Homogenisierung des Reduktionsmittels verbessern.

Für die Erfassung der Abkühlung wurde in zentraler Position ein Thermoelement eingelötet, und das so modifizierte Mischelement in die Mischstrecke implementiert. Als Betriebspunkt wurde E-BP 4 gewählt, da bei den Untersuchungen zur Abkühlung der Rohrwand in diesem Betriebspunkt ein Regimeübergang beobachtbar war, und anhand dieser Messungen die Übertragbarkeit der Ergebnisse von der beschriebenen Rohrwandabkühlung hin zur Auskühlung eines Mischelementes bestätigt werden soll.

Abbildung 59 zeigt die an einem Heißgasprüfstand ermittelte Abkühlkurve und das eingesetzte Mischelement.

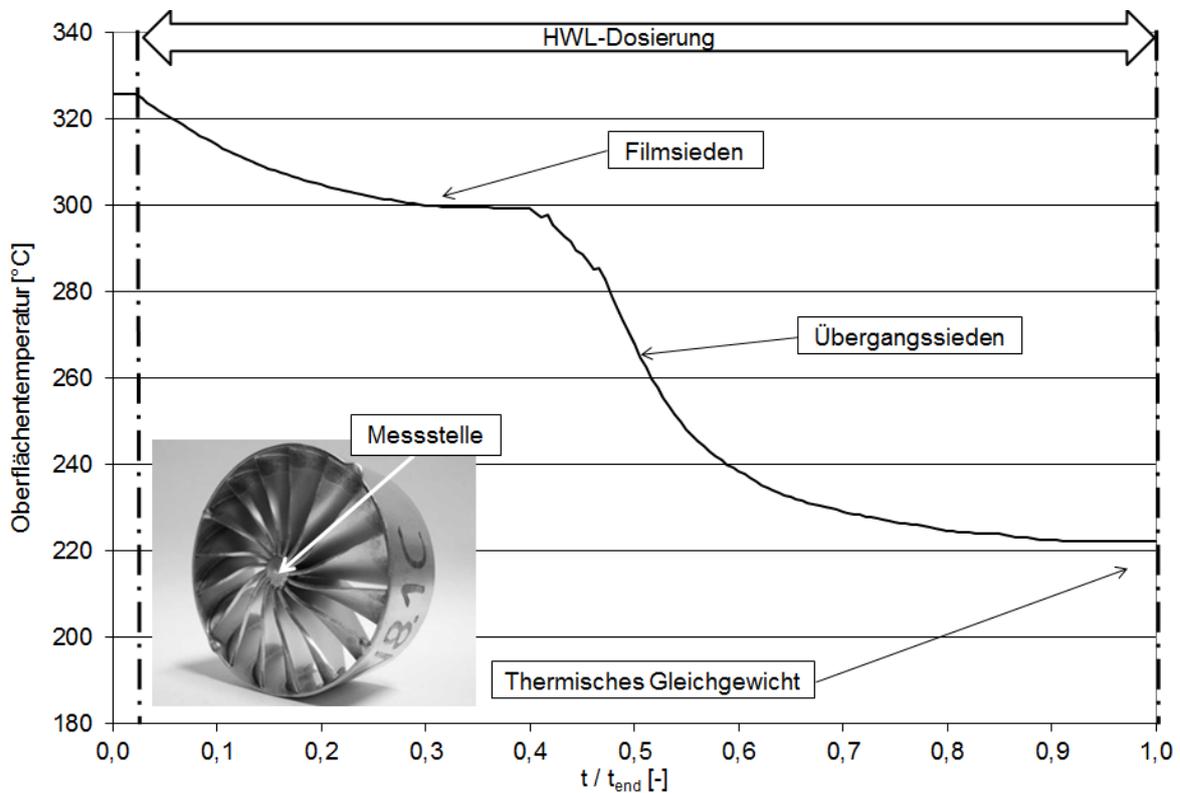


Abbildung 59: Abkühlkurve am Mischelement, E-BP 4

Die Temperatur an der Mischeroberfläche zu Beginn des Experiments beträgt 330°C , was einer Übertemperatur von 226 K entspricht. Diese höher liegende Temperatur ist auf den fehlenden Wärmeaustausch mit der Umgebung zurückzuführen, da das Mischelement vollständig in den Abgasstrang integriert ist. Nach dem Beginn der Einspritzung verringert sich die Temperatur vorerst recht moderat bis bei ca. 300°C - das entspricht einer Übertemperatur von 196 K - ein erster Beharrungszustand erreicht wird. Nach dem Durchbrechen dieses Beharrungszustands folgt ein Bereich verstärkten Wärmeübergangs, der zu einer starken Abkühlung der Mischeroberfläche führt. Dieser Wärmeaustausch führt im weiteren Verlauf wieder zur Einstellung eines thermischen Gleichgewichtes, dessen Temperatur jedoch auf einem höheren Niveau liegt, als der Gleichgewichtszustand an der Rohrwand in Kapitel 5.3.3. Dieser Unterschied lässt sich durch Betrachtung der Wärmebilanz eines Volumenelementes an der Mischeroberfläche diskutieren. [Abbildung 60](#) zeigt die diesbezügliche Wärmebilanz an einem Volumenelement des Mischelementes.

Im Gegensatz zur Wärmebilanz eines Volumenelementes der Rohrwand entfällt hier der konvektive Wärmetransport an die Umgebung, da sich das Mischelement innerhalb des Abgasstrangs befindet. Die praktisch einzige Möglichkeit eines Wärmetransports an die Umgebung erfolgt durch Wärmeleitung an den Kontaktstellen des Mischelementes zur Rohrwand. Den Ergebnissen zufolge wird dieser konduktive Wärmetransport am Mischelement als geringer eingeschätzt, als der konvektive Wärmetransport an die Umgebung im Fall der Rohrwand. Dies führt dann zu einer höheren Verharrungstemperatur, die sich im thermischen Gleichgewicht einstellt.

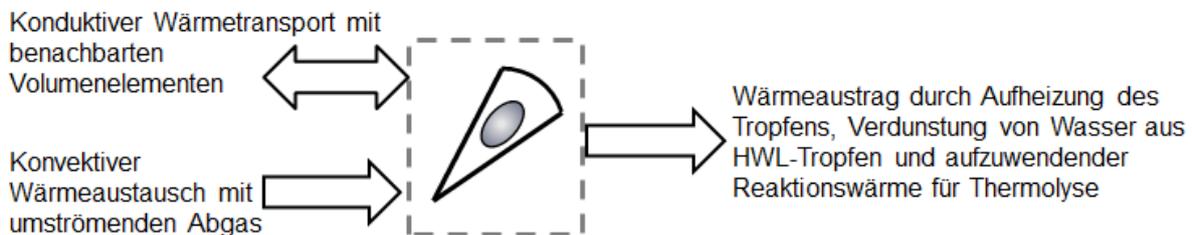


Abbildung 60: Wärmebilanz an einem isoliert betrachteten Volumenelement des Mischelementes in der Mischstrecke

Zusammenfassend kann die Übereinstimmung der experimentell ermittelten Abkühlkurven und der theoretisch beschriebenen Wechselwirkungen zwischen HWL und der Rohrwand der Mischstrecke, bzw. einem in die Mischstrecke integrierten Mischelement durchwegs als sehr gut bezeichnet werden und eignet sich für weitere Betrachtungen.

5.3.4 Wandfilmbildung und -bewegung

Die Bildung und Verdampfung von Wandfilm stellt für ein SCR-System einen wesentlichen Teilprozess in der HWL-Aufbereitungskette dar: Einerseits wird durch etwaigen Wandfilmfluss die Lage der Reduktionsmittelquelle verändert, was Auswirkungen auf die Gleichverteilung hat. Dies gilt insbesondere bei Fehlen eines Mischelementes. Andererseits ist zu erwarten, dass durch ein „Zwischenspeichern“ von Reduktionsmittel in Form von flüssigem Wandfilm die zeitliche Entwicklung der Aufbereitung beeinflusst wird. Beide Aspekte werden im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersucht. In diesem Abschnitt soll zunächst die Bildung, Verdampfung und das Fließverhalten von Wandfilm für die experimentell untersuchten Betriebspunkte charakterisiert werden.

Aus den bereits diskutierten Ergebnissen geht hervor, dass im experimentell betrachteten Betriebspunkt E-BP 3 HWL an der Rohrwand angelagert wird. In E-BP 4 kommt es im stationären Zustand, also nach dem Durchbrechen des Filmsiedens, ebenso zur Ausbildung eines Wandfilmes.

Zur experimentellen Untersuchung der Wandfilmbildung kommt eine geometrisch identische Mischstrecke aus Quarzglas zum Einsatz, siehe Abbildung 61. Mittels Videotechnik wurde die Ausbildung des Wandfilms in E-BP 3 aufgezeichnet, und wurden nach einer bildtechnischen Nachbearbeitung Einzelbilder extrahiert.

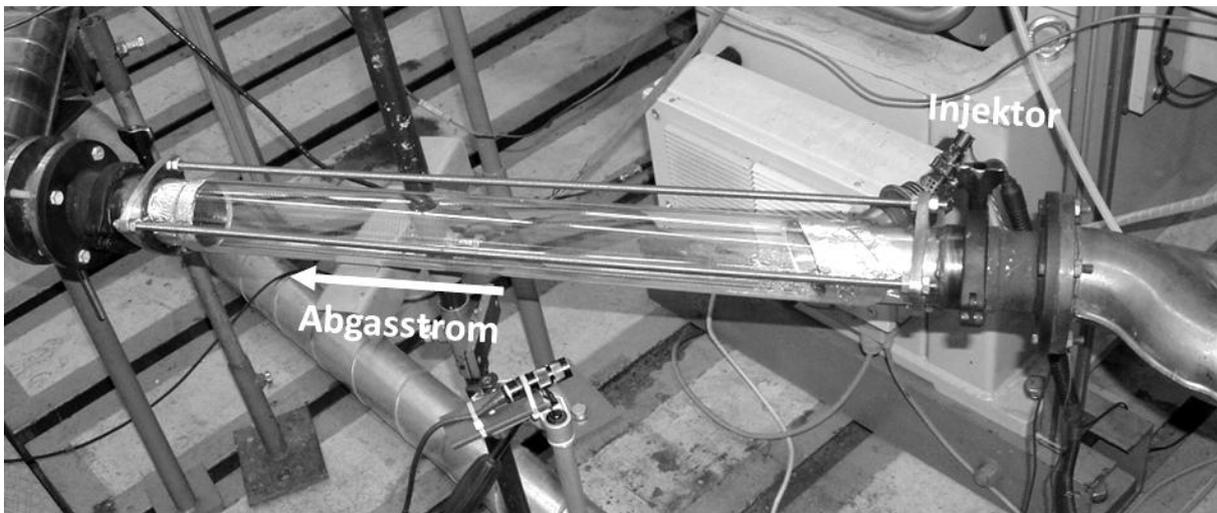


Abbildung 61: Mischstrecke aus Quarzglas für optische Untersuchungen zur Wandfilmbildung und -bewegung

Die in Abbildung 62 dargestellte Bilderreihe zeigt die Auftreffstellen der Injektorstrahlen an der gegenüberliegenden Rohrwand für den Betriebspunkt E-BP 3. Wie die Untersuchungen zeigen, bildet sich im Betriebspunkt E-BP 3 mit zunehmender Einspritzdauer ein deutlicher Wandfilm aus.

Neben der Ausbildung wird auch die Ausbreitung des Wandfilms analysiert. Einerseits ist zu erwarten, dass das Fließverhalten die räumliche Ammoniakverteilung beeinflusst, andererseits wirkt sich das Fließverhalten auf die Filmmasse des stationären Zustands und damit auch auf die Zeitskalen der Aufbereitung aus. Abbildung 62 zeigt die am Quarzglasrohr ermittelte räumliche Verteilung der Filmmasse bei fortlaufender Dosierdauer (siehe jeweilige Bildüberschrift) für Betriebspunkt E-BP 3. Die Darstellung zeigt die der Eindüsung gegenüberliegende Wand der Mischstrecke. Der Wandfilm ist dabei grau eingefärbt. Zu Beginn der Dosierung bildet sich Wandfilm im Bereich der drei primären Auftreffpunkte des Sprays aus der Drei-Loch-Düse aus,

vgl. auch Abbildung 27. Nach circa 20 bis 30 s erreichen diese Teilwandfilme eine ausreichend große Dicke, dass sie einerseits unter Einwirkung der Gravitation zum Rohrboden zu fließen beginnen, andererseits von der Scherspannung durch das Strömungsfeld stromab transportiert werden. Dabei steigt die Filmfläche sukzessive an, wobei die Wandfilme der einzelnen Injektorstrahlen zu einem zusammenhängenden benetzten Gebiet zusammenlaufen

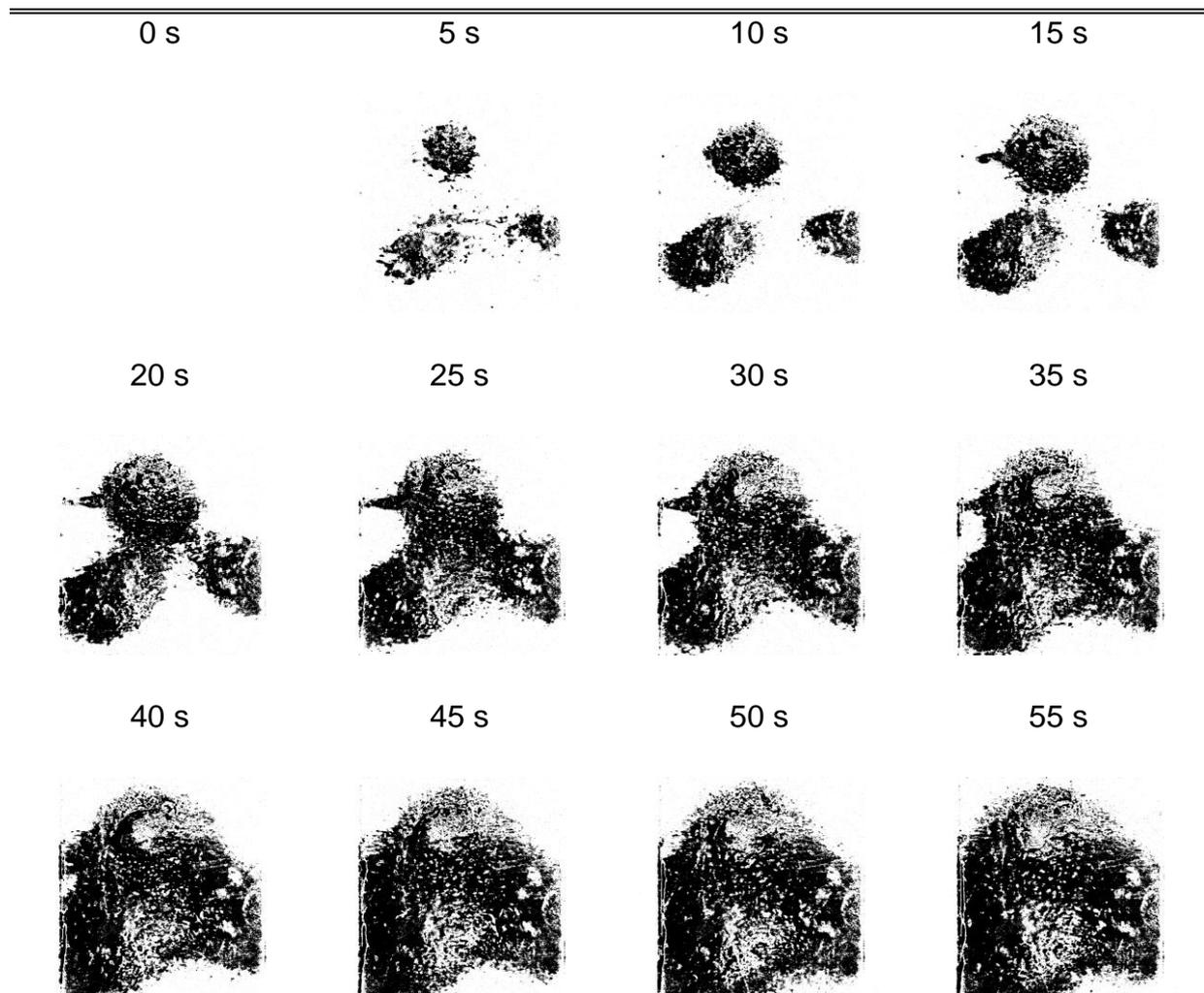


Abbildung 62: Visualisierung der Wandfilmbildung an der dem Injektor gegenüberliegenden Rohrwand

Nach circa 80 Sekunden hat der Film eine Ausdehnung erreicht, die sich von nun an kaum mehr verändert. Abbildung 63 zeigt die maximale Ausdehnung des Wandfilms innerhalb der untersuchten Mischstrecke. Auf Basis dieser Beobachtung lässt sich auch die Existenz einer stationären Filmmasse zumindest qualitativ verstehen. Durch Zunahme der Filmfläche steigt die in den Wandfilm eingetragene Wärmemenge und damit die aus dem Film verdampfende Masse. Ist die Fläche so groß, dass die pro

Zeiteinheit abgedampfte Masse die durch Injektion eingetragene Masse erreicht, stellt sich ein stationärer Zustand ein.

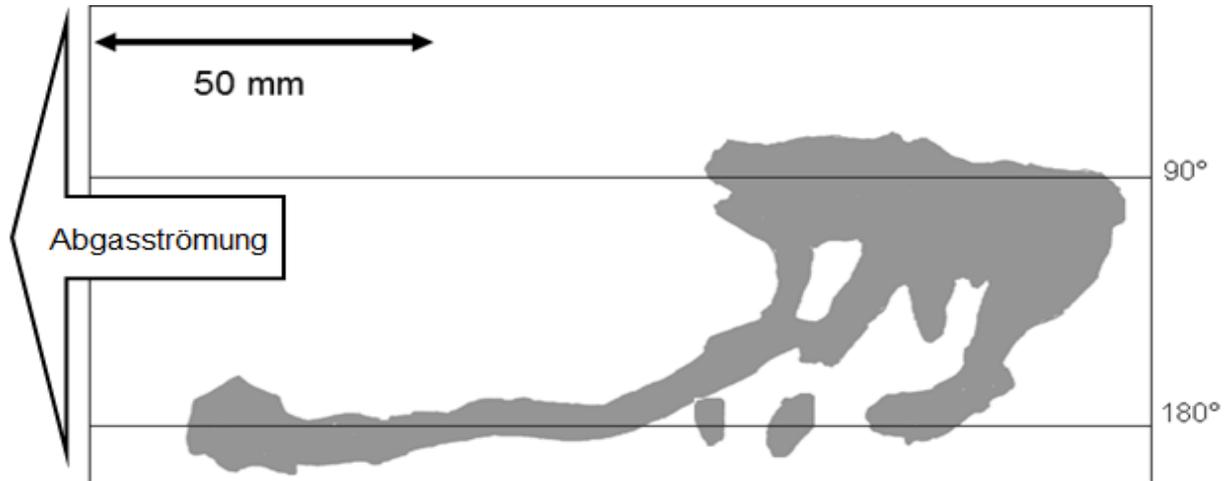


Abbildung 63: Räumliche Ausbreitung des Wandfilms in der Mischstrecke

Im Betriebspunkt E-BP 4 ist zu Beginn der Dosierung keine Wandfilmbildung zu beobachten. Erst mit fortlaufender Einspritzdauer bildet sich nach einiger Zeit doch ein dünner, permanenter Wandfilm aus. Hierauf lassen ebenfalls die Ergebnisse der Rohrwandabkühlung schließen, die nach einiger Zeit eine Auskühlung der Wand am Auftreffpunkt erkennen lassen. Ein Filmfluss wie in Betriebspunkt E-BP 3 konnte in der Videoanalyse nicht festgestellt werden, was auf die zu geringe Masse des Films zurückzuführen ist.

Im Betriebspunkt E-BP 5 lässt sich hingegen in der Videoanalyse kein permanenter Wandfilm feststellen. Aufgrund der hohen Wandtemperaturen prallt das Spray unmittelbar bei Wandkontakt ab, bzw. zerfällt in ein Sekundärspray, sodass bis zur nächsten Eindüsung wieder von einer vollständig unbenetzten Oberfläche ausgegangen werden kann. Auch die thermografischen Aufnahmen aus Kapitel 5.3.3 bestätigen, dass kein merklicher thermischer Wandkontakt besteht

5.3.5 Entmischung und Zusammensetzung des Wandfilms

Für eine Beschreibung der Ammoniakauflösung aus dem Wandfilm ist dessen Zusammensetzung von substantieller Bedeutung. Um eine Entmischung der HWL nach dem primären Wandkontakt zu untersuchen und zu quantifizieren, wurde der Wand-

film an verschiedenen Positionen im Abgasstrang auf seine Zusammensetzung hin untersucht.

Die theoretische Möglichkeit einer Entmischung bzw. Konzentrationsänderung ohne Überschreiten der Löslichkeitsgrenzen von HS in Wasser zeigt Abbildung 64. Das Phasendiagramm zeigt eine von Krichevski et al. empirisch ermittelte temperaturabhängige Löslichkeitskurve von HS in Wasser [104]. Erkennbar ist, dass sich bei 32,5 Gew.-% Harnstoff ein Eutektikum mit einer Erstarrungstemperatur von $-11,5^{\circ}\text{C}$ ausbildet. Weiters ist ablesbar, dass im Falle einer eingesetzten HWL mit einem Harnstoffanteil von 32,5 Gew.-% bei beispielsweise 100°C eine Aufkonzentrierung bis zu 87 Gew.-% möglich ist. Aufgrund molekularer Wechselwirkungen, z.B. der Polarität beteiligter Moleküle bzw. Van der Waals-Kräfte, ist auch bei Temperaturen über der Normal-Siedetemperatur von Wasser ein verbleibender Wasseranteil in der Harnstoffschmelze möglich.

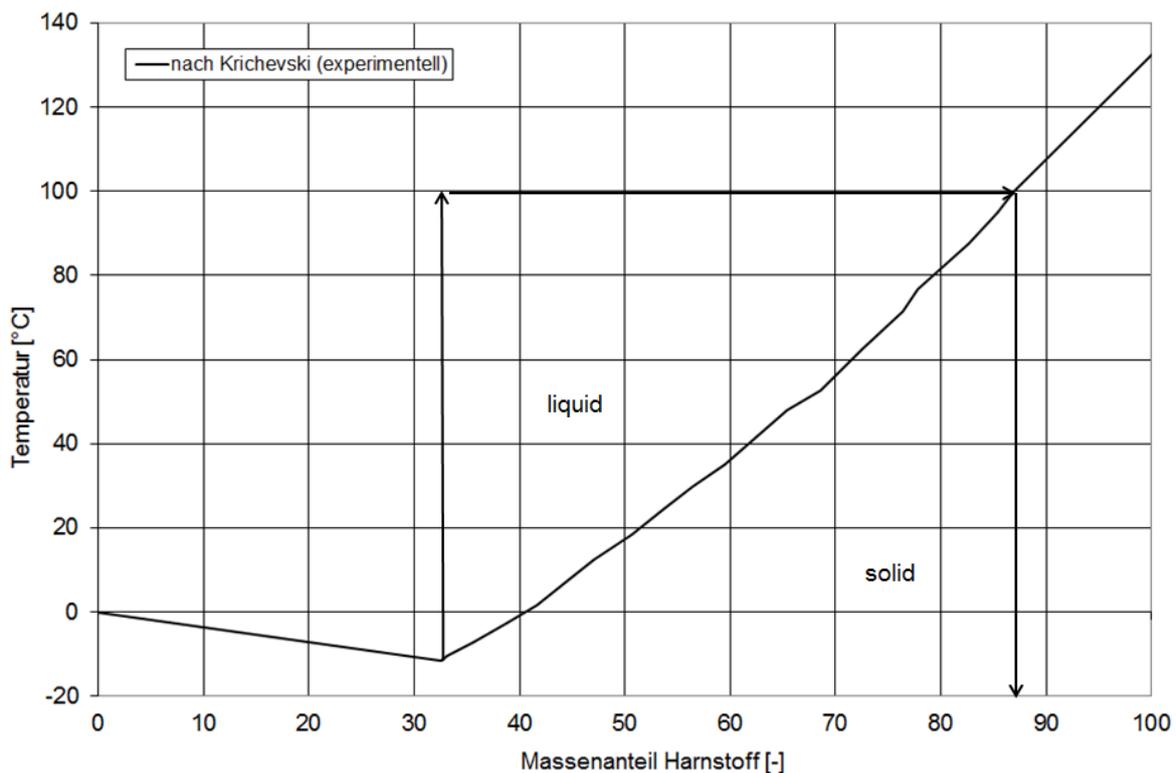


Abbildung 64: Löslichkeitskurve für Harnstoff und Wasser

Die Entnahme des Wandfilms erfolgte durch Öffnungen im Abgasstrang mithilfe einer Einweg-Kunststoffspritze mit Kanüle. Um eine Weiterreaktion des heißen Wandfilms zu vermeiden, wurde die Spritze zuvor teilweise mit Wasser gefüllt. Dieses Vorgehensweise sicherte ein sofortiges Quenching aller Reaktionen des Wandfilms und

erlaubte mithilfe einer Wägung vor und nach der Entnahme eine exakte Bestimmung des Probengewichtes. Die auf diese Weise gewonnene Probe wurde anschließend über den Brechungsindex mithilfe von zuvor hergestellten und exakt definierten Standard-Lösungen auf ihren Harnstoffanteil bestimmt. Um Änderungen in der Zusammensetzung des Wandfilms über der Mischstreckenlänge bestimmen zu können, wurde an insgesamt drei Positionen mit unterschiedlichem Abstand zur Dosierstelle die beschriebene Probennahme und Analyse durchgeführt.

Abbildung 65 zeigt die Massenanteile von Harnstoff im Wandfilm für verschiedene Abstände zur Dosierstelle in der Mischstrecke. Unmittelbar nach dem Kontakt mit der Rohrwand findet eine Entmischung statt, vgl. auch Abbildung 33. Das Wasser verdunstet nahezu schlagartig aus der HWL, und eine nahezu reine Harnstoffschmelze verbleibt an der Rohrwand und bildet den Wandfilm. Um sicherzustellen, dass es sich beim entnommenen Wandfilm tatsächlich um ein Gemisch aus Wasser und HS handelt und nicht etwa um ein unerwünschtes Zersetzungsprodukt mit ähnlichen optischen Eigenschaften, wurde an einer Probe exemplarisch eine Kernspinresonanzuntersuchung durchgeführt. Dabei waren keinerlei Spuren von möglichen Nebenprodukten wie z.B. Cyanursäure, Biuret, usw. nachweisbar.

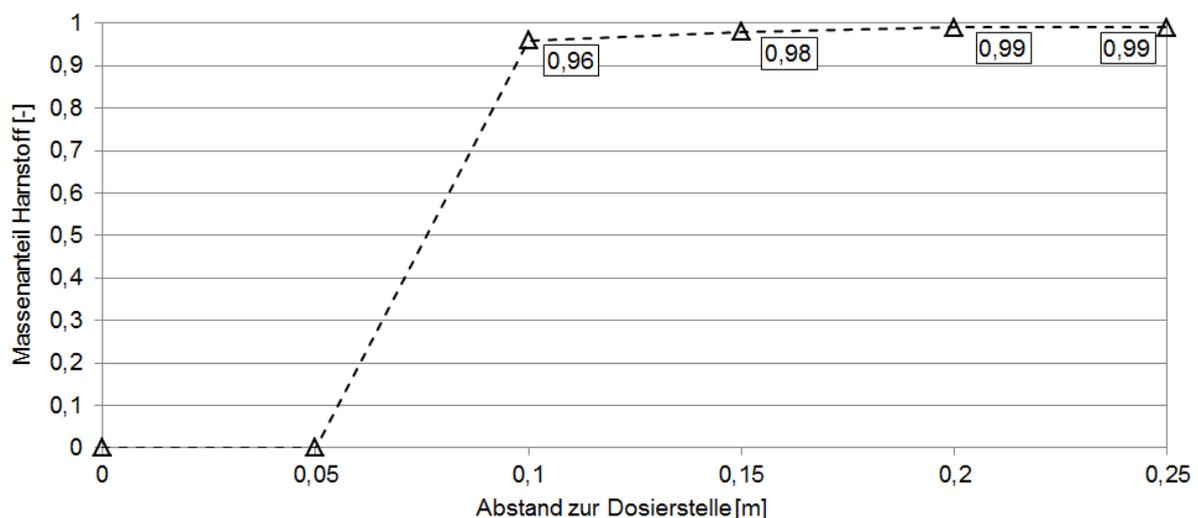


Abbildung 65: Massenanteil von Harnstoff im Wandfilm in verschiedenen Abständen zur Dosierstelle, E-BP 3

Die Analyse der entnommenen Proben zeigt, dass der Wandfilm im Betriebspunkt E-BP 3 fast ausschließlich aus HS besteht. Diese Aussage bezüglich der unmittelbar nach dem Wandkontakt auftretenden Entmischung wird auch durch die thermografische Aufnahme, dargestellt in Abbildung 66, bekräftigt.

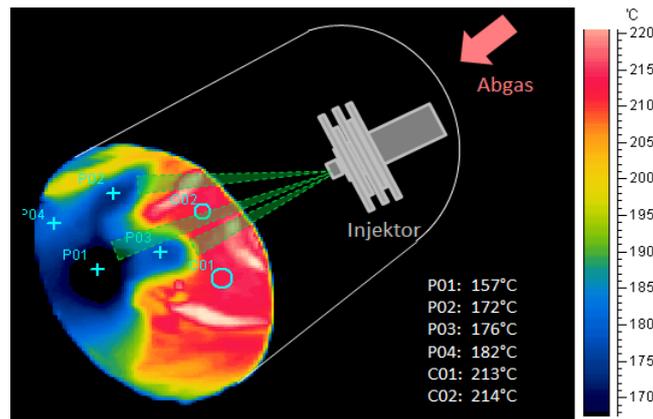


Abbildung 66: Abkühlung der Rohrwand und Ausbildung des Wandfilms

Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die stärkste Abkühlung der Rohrwand an den Auftreffstellen der HWL auftritt. Diese starke Abkühlung ist dabei auf die hohe aufzubringende Verdampfungswärme des Wassers aus der HWL zu erklären. Bei Betrachtung der Mischstrecke stromabwärts geht aus Abbildung 63 eindeutig hervor, dass sich der Wandfilm im Abgasrohr ausbreitet, jedoch keine signifikante Abkühlung mehr an der Rohrwand verursacht. Ein Wärmeaustrag aus der Rohrwand ab dem Zeitpunkt der Entmischung kann nur mehr durch die Reaktionswärme der thermischen Zersetzung erfolgen. Die theoretische Betrachtung der Größenordnung der notwendigen Zersetzungswärme (3.008 kJ/kg) und der Verdampfungswärme von Wasser bei atmosphärischen Bedingungen (2.250 kJ/mol) führt unter der Berücksichtigung der jeweiligen Massenanteile zu dem Schluss, dass für die Verdampfung von Wasser in etwa die 1,6-fache Wärmemenge benötigt wird, als für die thermische Zersetzung von Harnstoff. Darüber hinaus läuft die Verdampfung von Wasser wesentlich schneller ab, als die kinetisch kontrollierte Zersetzung von Harnstoff, sodass die Thermolyse im gesamten räumlich verteilten Wandfilm stattfindet und auf diese Weise keine so starke lokale Auskühlung der Rohrwand verursacht wie das verdampfende Wasser.

Aufgrund der bereits in Kapitel 5.3.4 diskutierten zeitverzögerten und zudem quantitativ geringen Ausbildung eines Wandfilms im Betriebspunkt E-BP 4 konnte der Mischstrecke keine verwertbare Probe entnommen werden. Die Tatsache, dass im Betriebspunkt E-BP 4 eine höhere Wärmestromdichte und somit eine höhere Wandtemperatur vorliegt, lässt jedoch die Schlussfolgerung zu, dass die Entmischung der HWL noch schneller als im Betriebspunkt E-BP 3 stattfinden würde. Die unmittelbare Konsequenz wäre, dass die Konzentration von HS im Wandfilm über den Werten aus

E-BP 3 liegt, und daher der Wandfilm im Betriebspunkt E-BP 4 ebenfalls aus nahezu reiner HS-Schmelze bestehen muss.

5.3.6 Ammoniakaufbereitung aus dem Wandfilm

Die Untersuchungen mit dem Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modell haben bereits gezeigt, dass der größte Teil der eingespritzten HWL-Menge den Abgasstrom durchdringt und an der gegenüberliegenden Rohrwand auftrifft. Nach dem Auftreffen der Tropfen kommt es temperaturabhängig zur Ausbildung eines Wandfilms, aus dem das Wasser nahezu schlagartig verdampft. Die nun verbleibende Harnstoffschmelze wird im nächsten Schritt thermolysiert.

Die Untersuchung der Ammoniakaufbereitung aus dem Wandfilm erfolgte experimentell durch den Einsatz eines FT-IR. Dabei wird mit einem System zur Probennahme an 5 Messstellen im Rohrquerschnitt die Konzentration von Ammoniak und Isocyanäure gemessen. Die Bezeichnung der Position der Entnahmesonde ist wie in [Abbildung 67](#) dargestellt, an einen Uhrkreis angelehnt.

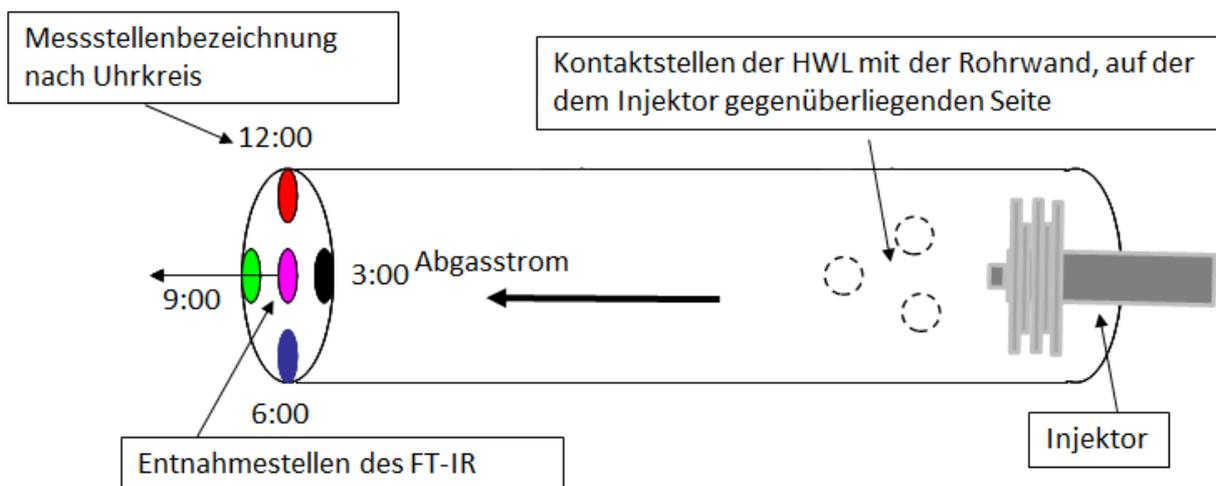


Abbildung 67: Anordnung der Messstellen am Ende der Mischstrecke

[Abbildung 68](#) zeigt die gemessenen Konzentrationen über den zeitlichen Verlauf im Betriebspunkt E-BP 3. Die HWL-Dosierung beginnt nach 10 s Messdauer und ist erkennbar am exponentiellen Anstieg des grünen Grafen, der die Konzentration direkt gegenüber der Einspritzstelle an der Rohrwand darstellt. Diese Messposition am Ende der Mischstrecke liegt somit genau in der Verlängerung des erwarteten Wandfilms. Nach ca. 15 s Dosierdauer (25 s Messdauer) ist ein signifikanter Anstieg der

Ammoniakkonzentration an der Messposition 6:00 (= Rohrboden) erkennbar, der auf eine Fließbewegung des Wandfilms zum Rohrboden hin zurückzuführen ist. Ein Indiz dafür stellt der langsame Anstieg dar, der als Folge für eine kontinuierliche Zunahme der Wandfilmmasse am Rohrboden gedeutet werden kann.

Die Konzentrationsverläufe an den übrigen Messpositionen erreichen bei weitem nicht die Konzentrationen der Positionen 9:00 und 6:00, was auf eine sehr schlechte Durchmischung innerhalb der geraden Mischstrecke zurückzuführen ist. Ein stationärer Zustand wird ab etwa 90 s Dosierdauer erreicht. Die Ursache für die leicht erhöhte Konzentration an Position 12:00 könnte in der Einbaulage des Injektors liegen, die bewirkt, dass die Auftreffpunkte der HWL nicht exakt spiegelsymmetrisch zur horizontalen Mittelachse liegen.

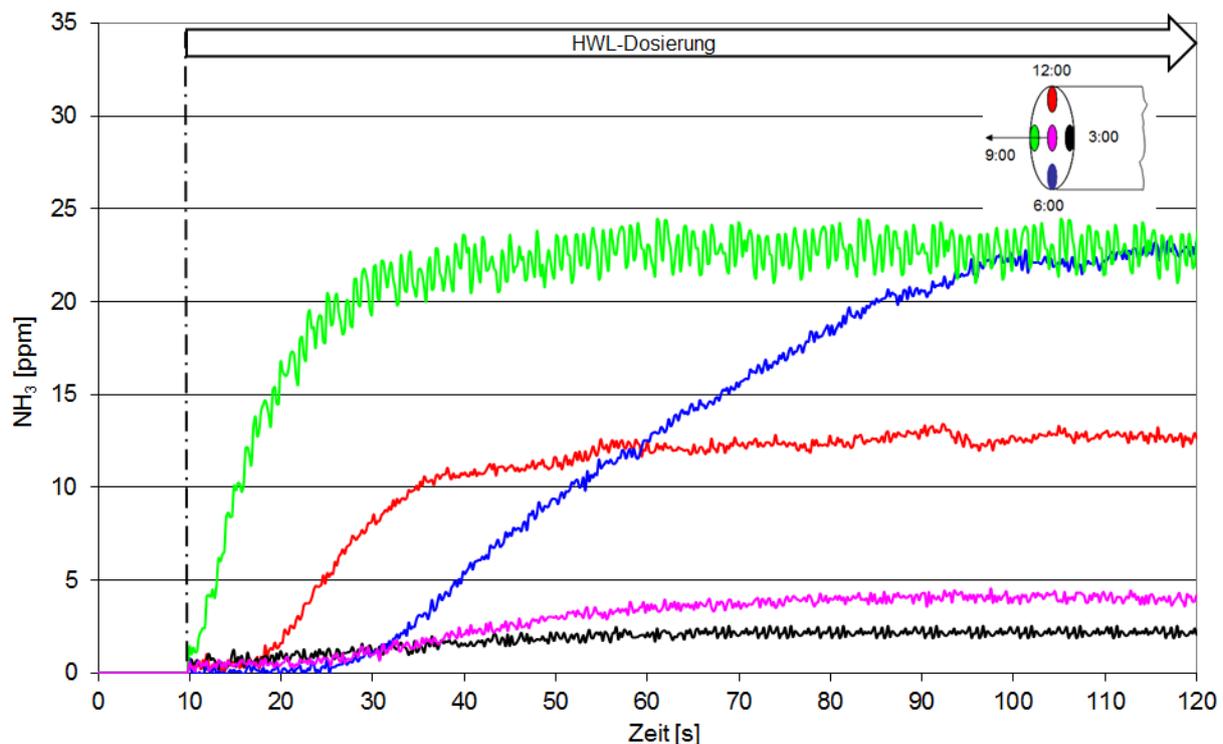


Abbildung 68: Ammoniakkonzentration an vier Messstellen am Ende der Mischstrecke während des Wandfilmaufbaus im Betriebspunkt E-BP 3

Der Abbau der Ammoniakkonzentration über den zeitlichen Verlauf ist in [Abbildung 69](#) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der ebenfalls exponentielle Rückgang der Ammoniakkonzentration an der Messposition 9:00, während die Konzentration am Rohrboden über einen weiten Bereich flacher abfällt. Die Ursache liegt darin, dass sich nach Abschaltung der Dosierung der Wandfilm von Position 9:00 in Richtung

Rohrboden hin bewegt, bzw. dass ein Großteil der gesamten Filmmasse am Rohrboden zu finden ist.

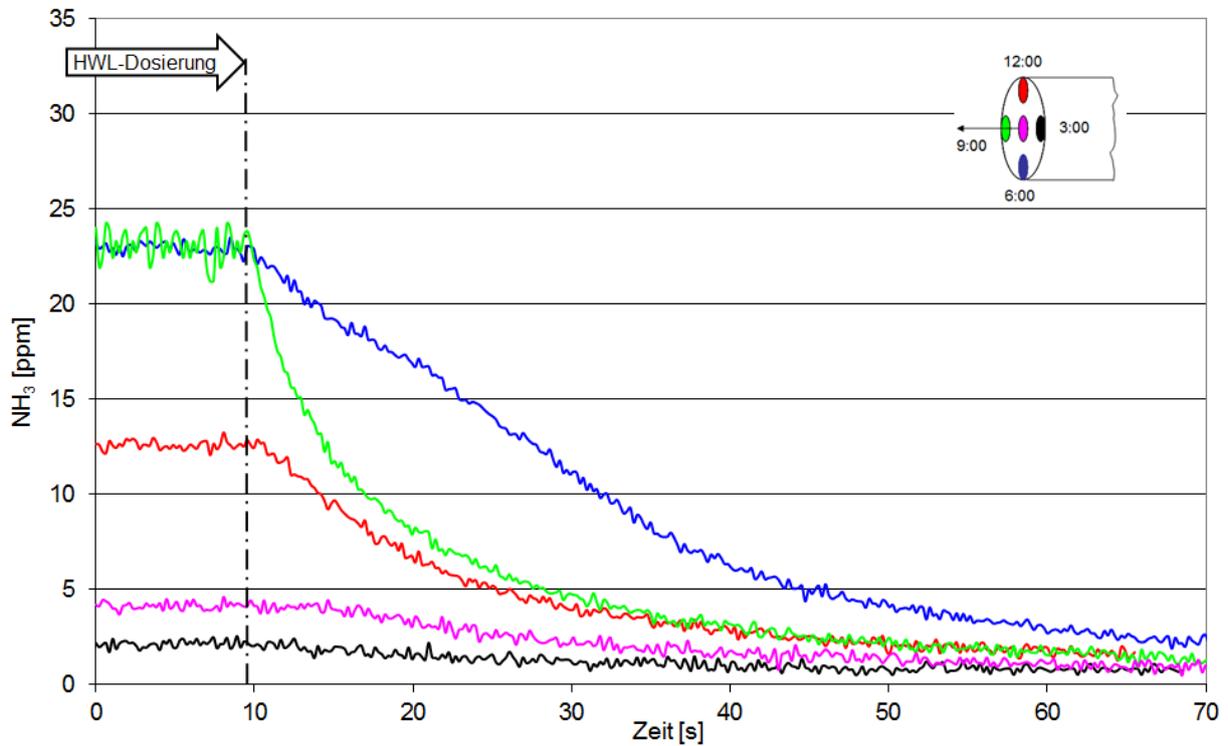


Abbildung 69: Ammoniakkonzentration an vier Messstellen am Ende der Mischstrecke während des Wandfilmbaus im Betriebspunkt E-BP 3

Ähnliche Ergebnisse liefert der Vergleich mit dem analytischen Wandfilmmodell von Fischer [105] in [Abbildung 70](#). Dieses analytische Modell beschreibt die sich auf- und abbauende Wandfilmmasse über den zeitlichen Verlauf der Einspritzung in E-BP 3.

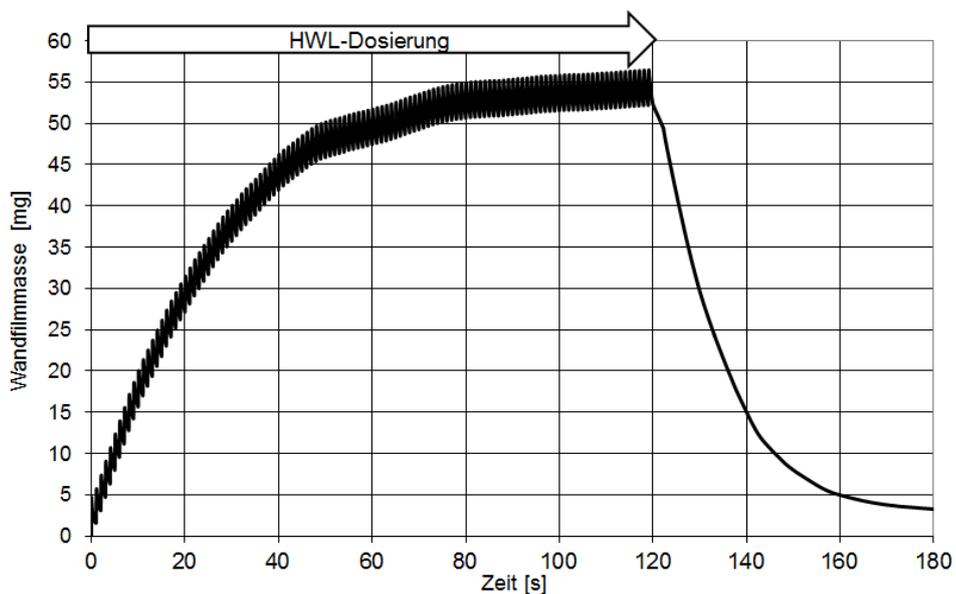


Abbildung 70: Entwicklung der Wandfilmmasse in E-BP 3 nach Fischer [105]

Abbildung 71 und Abbildung 72 zeigen jeweils den Anstieg und den Abfall der Ammoniakkonzentration für die Betriebspunkte E-BP 4 und E-BP 5. Im Gegensatz zu Betriebspunkt E-BP 3 ist kein vergleichbarer exponentieller Anstieg der Ammoniakkonzentrationen an der primär betrachteten Messposition 9:00 erkennbar, was auf die höheren Temperaturen des Abgasmassenstroms zurückzuführen ist. Dadurch werden die Verdampfung des Wassers und die thermolytische Teilreaktion beschleunigt. Weiters ist in beiden Betriebspunkten keine Verschiebung von Konzentrationen an eine andere Stelle innerhalb des Rohrquerschnitts nachweisbar, was den Schluss nahe legt, dass in diesen Betriebspunkten keine Bewegung eines Wandfilms - sofern sich dieser überhaupt ausbildet - zu erwarten ist. Analog zu Betriebspunkt E-BP 3 zeigen die abgebildeten Messergebnisse durchgehend sehr niedrige Konzentrationen an den anderen Messpositionen, was auf einen sehr geringen Stoffaustausch in Umfangsrichtung innerhalb des Abgasmassenstromes zurückzuführen ist.

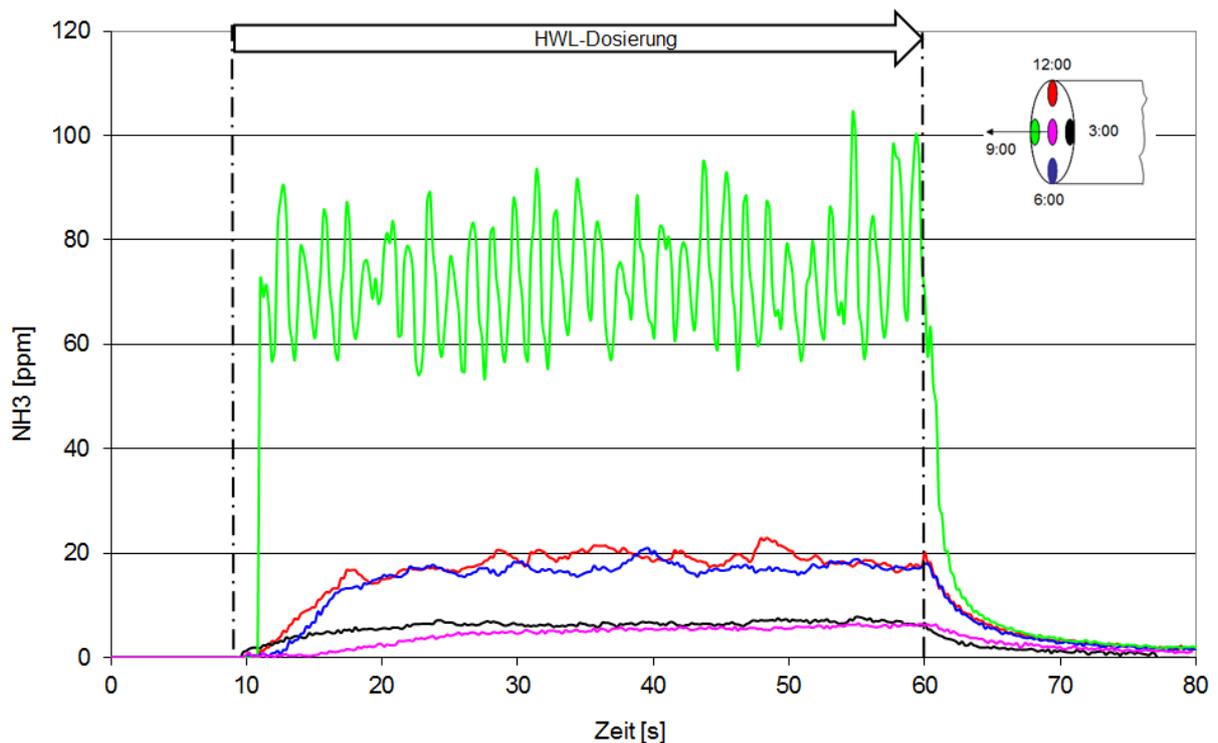


Abbildung 71: Ammoniakkonzentration an vier Messstellen am Ende der Mischstrecke, Betriebspunkt E-BP 4

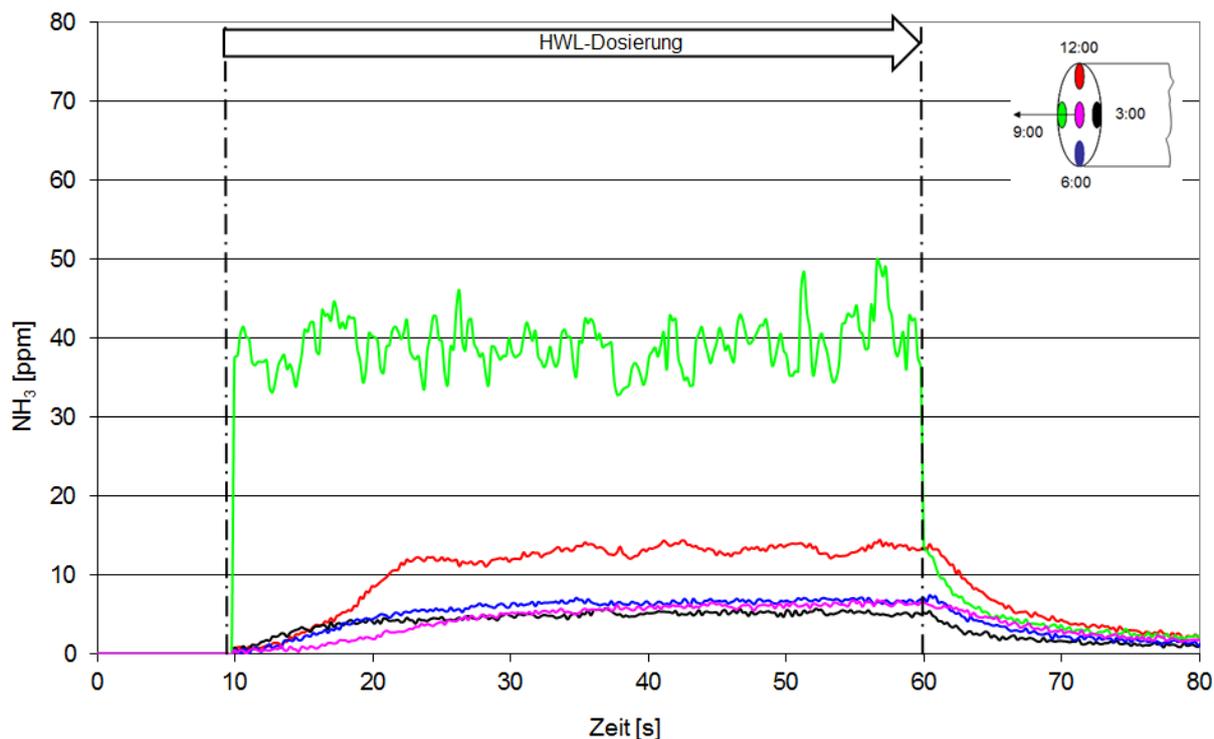


Abbildung 72: Ammoniakkonzentration an vier Messstellen am Ende der Mischstrecke, Betriebspunkt E-BP 5

Die Absolutwerte der sich einstellenden maximalen Ammoniakkonzentrationen hängen stark von der gewählten Dosiermenge an HWL ab. Im Betriebspunkt E-BP 3 kam mit 20 g/h HWL die geringste Dosiermenge zum Einsatz während die Untersuchungen in E-BP 4 und E-BP 5 mit einer Dosiermenge von 90 g/h durchgeführt wurden. Die Tatsache, dass sich in E-BP 5 eine kleinere Ammoniakkonzentration einstellt als in E-BP 4 beruht auf einer stärkeren Verdünnung mit dem Abgas aufgrund des höheren Abgasmassenstroms in E-BP 5.

Eine Besonderheit in den Betriebspunkten E-BP 4 und E-BP 5 ist allerdings der Abbau der Ammoniakkonzentration nach dem Ende der Dosierung, der entgegen den Erwartungen nicht ähnlich schlagartig stattfindet wie der Aufbau, sondern exponentiell. Ursache dafür dürfte dabei eine Wechselwirkung aus physikalischen Adsorptions- und Desorptionsvorgängen von Ammoniakmolekülen an der Oberfläche der Abgasanlage und/oder in der Entnahmepерipherie der FT-IR-Analytik sein.

Bei allen Betriebspunkten ist zu beobachten, dass die Ammoniakkonzentration an der Rohrwand, von welcher auch die Einspritzung erfolgt, bzw. die Messposition in Rohrmitte sehr geringe Konzentrationen aufweisen. Dieses Verhalten deckt sich mit den Untersuchungen mithilfe des Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modells inso-

fern, als Ammoniak in diesen Bereichen nur aus frei fliegenden HWL-Tropfen stammen kann, die aufgrund ihrer Größe nicht die Rohrwand treffen. Dabei ist nicht auszuschließen, dass HWL-Tropfen die der Abgasströmung folgen, durch die Entnahmesonde angesaugt und erst in der Messleitung bzw. in der Messzelle thermisch zu Ammoniak zersetzt werden. Die ungleiche Verteilung von Ammoniak am Katalysatoreintritt ist auf die Rohrführung der Einlauf- und Mischstrecke zurückzuführen, die offensichtlich keine stark ausgeprägten Turbulenzen verursacht.

Zur Abschätzung der Teilreaktionen zur Ammoniakbildung wurden unter Kenntnis der theoretischen Entstehungsmechanismen, siehe Gl. (3.17) und Gl. (3.18) die tatsächlichen Konzentrationen von Ammoniak und Isocyanensäure am Ende der Mischstrecke für alle drei Betriebspunkte bestimmt. Abbildung 73 zeigt die gemittelten Konzentrationen für die drei untersuchten Betriebspunkte am Eintritt des SCR-Katalysators.

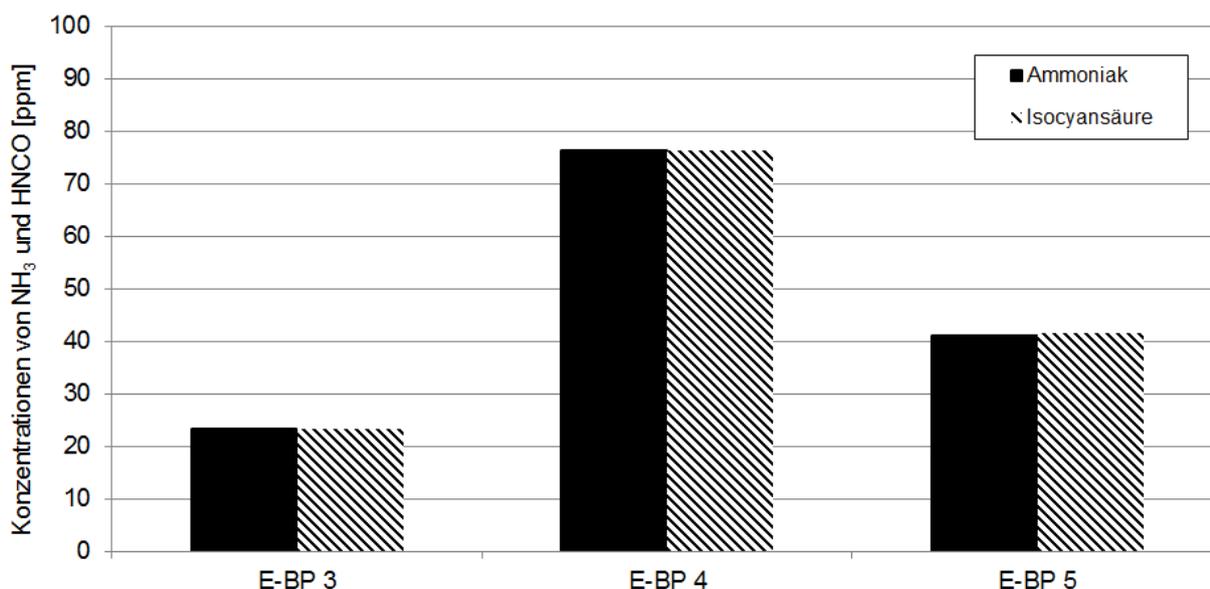


Abbildung 73: Gemittelte Konzentrationen von Ammoniak und Isocyanensäure am Ende der Mischstrecke, bzw. am Eintritt in den SCR-Katalysator

Anhand der bestimmten Mittelwerte ist erkennbar, dass bei allen drei experimentell betrachteten Betriebspunkten die gleichen Konzentrationen von Ammoniak und Isocyanensäure vorherrschen. Die geringen absoluten Konzentrationen im Betriebspunkt E-BP 3 sind eine Folge der bereits beschriebenen geringen HWL-Dosiermenge.

Die experimentell ermittelte Ungleichverteilung von Ammoniak am Katalysatoreintritt bekräftigen die Resultate der Simulationsrechnung aus Kapitel 5.2.3 insofern, als dass ein Großteil der Tropfen den Abgasstrom durchdringt, und die Ammoniakbil-

dung aus den frei fliegenden Tropfen nur zu sehr geringen lokalen Ammoniakkonzentrationen an den von der Rohrwand entfernten Messpositionen führt..

Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass sich Ammoniak und Isocyan säure äquimolar bilden. Dies legt den Schluss nahe, dass innerhalb der Mischstrecke die thermolytische Teilreaktion der Ammoniakbildung unmittelbar und vollständig stattfindet, während die Hydrolyse offensichtlich erst zu einem späteren Zeitpunkt, mit hoher Wahrscheinlichkeit innerhalb des Katalysators, abläuft. Dies könnte zur Folge haben, dass ein Teil der katalytisch aktiven Oberfläche des Katalysators der Hydrolyse dient und somit nicht mehr der eigentlichen Reduktion von Stickoxiden zur Verfügung steht.

5.3.7 Entstehung unerwünschter Nebenprodukte und Ablagerungen

An dem in Kapitel 5.3.3.1 erwähnten Heißgasprüfstand wurde versucht, gezielt Ablagerungen unerwünschter Nebenprodukte an einer Oberfläche zu generieren. Zu diesem Zweck wurde in den Heißgasprüfstand eine Stahlplatte im Winkel von 45° eingesetzt, die vom Injektor mit HWL beaufschlagt wird und so der Anordnung der Mischstrecke am Motorprüfstand entspricht. Zur Bestimmung der Oberflächentemperatur ist diese Stahlplatte mit Thermoelementen versehen. Abbildung 74 zeigt den Messaufbau und entstandene Ablagerungen an der dem Injektor abgewandten Seite.

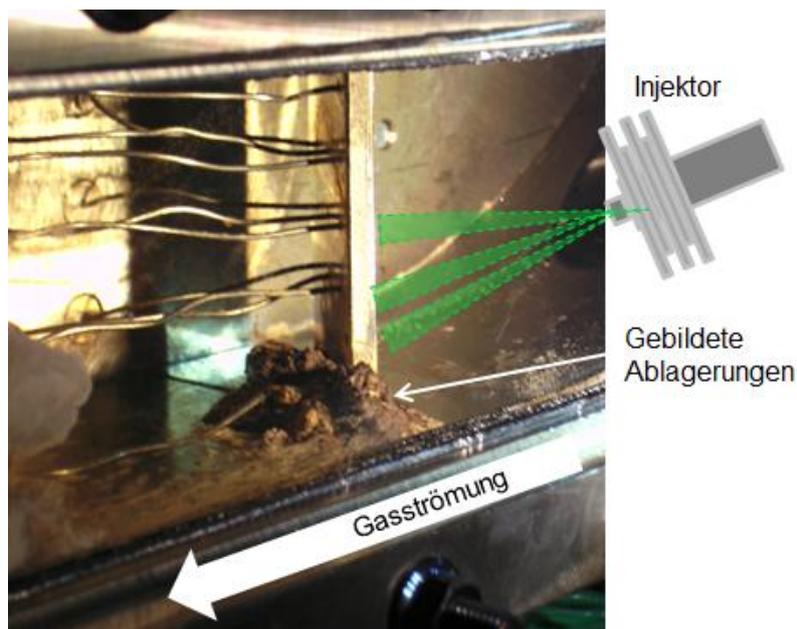


Abbildung 74: Bildung von Ablagerungen an einem Heißgasprüfstand

Bei einem Gasmassenstrom von 100 kg/h wurde sowohl die Gastemperatur, als auch die Dosiermenge variiert. Eine HWL-Dosiermenge von 978 g/h und eine Gastemperatur von 370°C führten zur starken Bildung von Ablagerungen. Einer Kernspin-Analyse des entstandenen Feststoffs zufolge handelt es sich dabei um Cyanursäure. Die Bildung von Cyanursäure erfolgt entweder durch Trimerisierung von Isocyansäure, oder durch Isocyansäure, die mit zuvor entstandenem Biuret reagiert.

Die Ursache der Bildung von Cyanursäure ist in der großen Dosiermenge zu suchen, die an der Kontaktstelle der HWL mit der Wand zu einer sehr starken Abkühlung führt. Als Folge der geringeren Oberflächentemperatur nimmt auch der Wärmestrom ab, der zur Harnstoffzersetzung zur Verfügung steht. Unter diesen Bedingungen wird auch von Stradella et. al in [84] die Bildung von Cyanursäure beschrieben.

Für den Fahrzeugeinsatz dürfte die beobachtete Bildung von Cyanursäure nur eine untergeordnete Rolle spielen, da die für die im Experiment provozierte Bildung notwendige Dosiermenge in etwa 60 % über der für diesen Betriebspunkt stöchiometrischen Dosiermenge liegt und daher nicht praxisrelevant ist.

5.3.8 Fazit zur Reduktionsmittel/Wand-Interaktion

Mithilfe des Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modells konnten für alle Betriebspunkte die Tropfenmasse, die Tropfen-Reynoldszahl und die Normalgeschwindigkeit im Moment des Wandkontaktes bestimmt werden. Unter Kenntnis des Temperaturverhältnisses ist es möglich, die betrachteten Betriebspunkte in das von Kuhnke postulierte und von Birkhold modifizierte Regime einzuteilen. Die Ergebnisse zeigen, dass für die untersuchte Mischstrecke im unteren Temperaturbereich das Deposition-Regime vorherrscht, während bei höheren Temperaturen das Rebound-, bzw. das Break up-Regime dominiert. Ein Tropfenaufbruch im Splash-Regime konnte für keinen einzigen Betriebspunkt beobachtet werden.

Die Gegenüberstellung der experimentell gemessenen Tropfengrößenverteilungen nach dem Wandkontakt (Post-Impingement) mit den aus dem Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modell extrahierten Daten zeigt eine gute Übereinstimmung, sodass die Plausibilität des Simulationsmodells im betrachteten Bereich gegeben ist. Für Variantenrechnungen mit dem Ziel festzustellen, ob Tropfen die Rohrwand be-

rühren und welche Durchmesserklassen mit welcher Normalgeschwindigkeit auftreffen, ist das Modell folglich als geeignet zu betrachten.

In den Untersuchungen zum Wärmeübergang beim Wandkontakt zeigt der Betriebspunkt E-BP 3 eine ausgeprägte Abkühlung der Rohrwand im Bereich der Kontaktstellen mit der HWL und eine starke Wandfilmbildung. Im Betriebspunkt E-BP 4 kommt es erst nach einer Phase der anfänglichen langsamen Abkühlung zu einem sogenannten Durchbruch, ab dem die Temperatur der Rohrwand stark abfällt und sich Wandfilm ausbildet. Im Gegensatz dazu zeigt die Mischstrecke im Betriebspunkt E-BP 5 nahezu keine Abkühlung an den Kontaktstellen, was auf einen schlechten Wärmeübergang mit der HWL, bzw. auf ein Abprallen zurückzuführen ist. Dieses Verhalten bestätigt auch der Vergleich mit der Regimeeinteilung nach Kuhnke. Die Untersuchung des Abkühlverhaltens eines in den Abgasstrang integrierten Mischelementes zeigt - abhängig von den Betriebsbedingungen - ebenfalls die gleichen Ergebnisse und erlaubt somit die Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse aus der vereinfachten Mischstrecke auf komplexere Mischelemente. Zusammenfassend zeigen die experimentell ermittelten Wandtemperaturen und die sich einstellenden Verharrungstemperaturen für alle untersuchten Betriebspunkte eine sehr gute Übereinstimmung mit dem von Incropera in [91] beschriebenen Verhalten der Siedebereiche nach Nukiyama.

Durch Untersuchungen mittels visueller Zugänge und Videotechnik konnten die Wandfilmbildung und die Bewegung des Wandfilms beschrieben werden. Im Betriebspunkt E-BP 3, wurde eine sehr schnelle Ausbildung des Wandfilms gemäß dem herrschenden Regime beobachtet. Der entstandene Wandfilm bewegt sich mit zunehmender Dosierdauer von der anfänglichen Kontaktstelle gegenüberliegend der Dosierstelle (horizontal) zum Rohrboden hin und breitet sich räumlich aus. Diese Ausdehnung erreicht dann einen Gleichgewichtszustand, wenn die Stoffmengen-Senke durch thermische Zersetzung gleich groß ist wie die Stoffmengen-Quelle durch die Eindüsung. In Übereinstimmung mit den Experimenten zum Wärmeübergang beim Wandkontakt zeigt sich für den Betriebspunkt E-BP 4 erst zeitverzögert, nach dem Durchbrechen der Verharrungstemperatur im Bereich des Leidenfrostpunktes, eine Benetzung der Rohrwand. E-BP 5 zeigt im Gegensatz dazu keinerlei Anzeichen einer Wandfilmbildung.

Durch Entnahme des ausgebildeten Wandfilms aus der Mischstrecke und anschließende Zuführung zu einer Analyse konnte die Zusammensetzung des Wandfilms bestimmt werden. Dabei konnte festgestellt werden, dass unmittelbar nach erfolgtem Wandkontakt das Wasser nahezu schlagartig verdampft, und reine Harnstoff-Schmelze zurückbleibt und den Wandfilm bildet.

Die Untersuchungen zur Ammoniakbildung aus dem Wandfilm liefern den entscheidenden Hinweis, dass innerhalb der untersuchten Mischstrecke lediglich die erste, thermolytische Teilreaktion der gesamten Ammoniakbildung stattfindet. Begründet wird diese Erkenntnis durch die äquimolare Bildung von Ammoniak und Isocyanursäure, die somit exakt den stöchiometrischen Bedingungen der Thermolyse nach Gl. (3.17) entspricht. Aufgrund dieser Beobachtungen und der Ergebnisse des Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modells muss davon ausgegangen werden, dass die Hydrolyse von Isocyanursäure erst im SCR-Katalysator geschieht und möglicherweise so die Effizienz der SCR-Anlage mindert. Diese Absenkung der Effizienz ist eine Folge davon, dass ein Teil der katalytisch aktiven Zentren des Katalysators der Hydrolyse dient und somit nicht mehr der eigentlichen Reduktion von Stickoxiden zur Verfügung steht.

Im Rahmen von Untersuchungen verschiedener Mischelemente an einem Heißgasprüfstand konnte bei sehr großen Dosiermengen und entsprechend großer Abkühlung der Kontaktfläche die Bildung von festförmigen Ablagerungen beobachtet werden. Durch eine Kernspinalanalyse konnten diese Ablagerungen als Cyanursäure identifiziert werden.

6 Optimierung der HWL-Einspritzung

Die Optimierungsstrategie der Ammoniakaufbereitung aus HWL liegt darin, den Wandkontakt zwischen HWL und der Rohrwand in der Mischstrecke zu maximieren. Dies hat zwar einerseits den Nachteil, dass Reduktionsmittel in Form eines Wandfilms zwischengespeichert ist und im dynamischen Lastwechselspiel in einem ungünstigen Moment daraus freigesetzt wird, andererseits ist die Aufbereitung aus dem Wandfilm wesentlich effektiver als aus einem frei fliegenden Tropfen. Der Grund dafür liegt im guten Wärmeübergang von der metallischen Rohrwand an den Wandfilm der zu einem hohen Wärmeeintrag sorgt. Die Ammoniakbildung aus dem Wandfilm wird auch durch die Tatsache begünstigt, dass im Wandfilm eine wesentlich größere Zeitspanne für die Harnstoffzerersetzung zur Verfügung steht als beim frei fliegenden Tropfen.

Ein weiterer Grund für die Vermeidung von frei fliegenden Tropfen, die den Katalysator erreichen können, liegt in der zu erwartenden Abkühlung des Katalysators - und damit verbunden - in Einbußen beim Umsatzverhalten. Der bei einer „Zwischenspeicherung“ in Form eines Wandfilmes unter Umständen entstehende Überschuss von Ammoniak am Katalysatoreintritt kann im schlechtesten Fall zu einem so genannten Ammoniak schlupf führen, bei dem Ammoniak in die Atmosphäre freigesetzt wird.

Die dieser Optimierung zugrundeliegende Idee beruht auf der Tatsache, dass neue Katalysatorkonzepte verstärkt in der Lage sind Ammoniak einzuspeichern. Speziell Katalysatoren auf zeolithischer Basis, welche mit Kupfer-Kationen modifiziert wurden, zeigen ein sehr stabiles Einspeicherverhalten über einen weiten Temperaturbereich [106] [107] [108].

Die nachfolgende Optimierung der Randbedingungen der HWL-Eindüsung erfolgt mithilfe des erstellten Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modells. Dabei werden die Einbaulage, der Kegelöffnungswinkel und der Einspritzdruck der Injektoren variiert. Bei den Untersuchungen der Injektoren und des Einspritzdrucks ist nur eine Teilvariation sinnvoll, da das emittierte Tropfenspektrum nicht unabhängig von Injektor und Einspritzdruck ist. Hauptaugenmerk liegt bei allen Varianten auf dem Anteil der Dosiermenge, die den Abgasstrom durchdringt und die gegenüberliegende Rohrwand erreicht.

6.1 Variation der Einbaulage des Injektors

Im ersten Schritt wird der Einfluss der Einbaulage des Injektors hin zum Abgasstrom untersucht. Dabei werden neben dem Ausgangsszenario mit einem Einspritzwinkel von 45° zum Abgasstrom eine wandnormale Einspritzposition (90°) und ein Einspritzwinkel mit 45° gegen den Abgasstrom (135°) betrachtet.

Abbildung 75 zeigt vergleichend die Ergebnisse der Berechnung mit dem Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modell für die Variation der Einbauposition. Für alle beobachteten Betriebspunkte führt eine wandnormale Einspritzung - also eine Einbauposition des Injektors zum Abgasstrom von 90° - zum quantitativ meisten Wandkontakt der HWL.

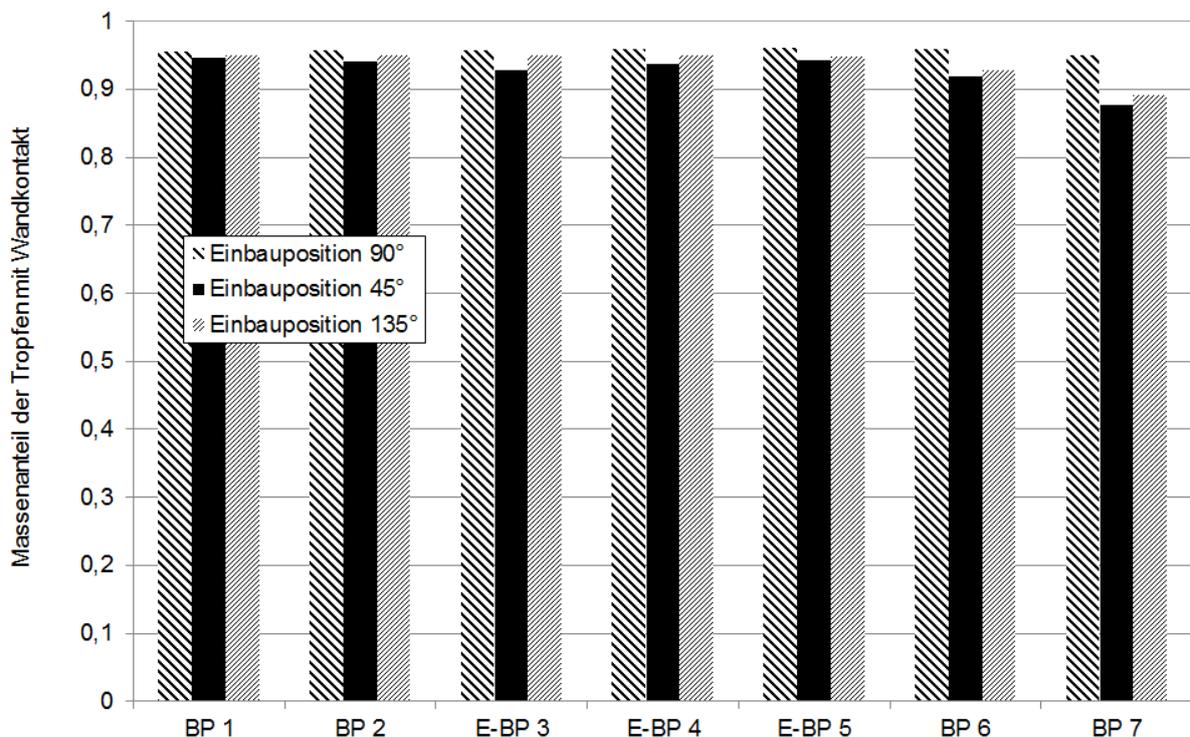


Abbildung 75: Massenanteil der HWL mit Wandkontakt für die Variation der Einbauposition

6.2 Variation der Injektoren

In der weiteren Abfolge der Variantenrechnung werden Injektoren mit unterschiedlichen Kegelöffnungswinkeln berechnet. Für diese numerischen Untersuchungen kommen drei Injektoren mit Kegelöffnungswinkeln von 12° , 16° (Standard) und 24° zum Einsatz. Die von den jeweiligen Injektoren emittierten Tropfengrößenverteilung-

gen entstammen den in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Ergebnissen der Laserbeugungsmessungen. Abbildung 76 zeigt gegenüberstellend die Ergebnisse der Simulationsrechnung.

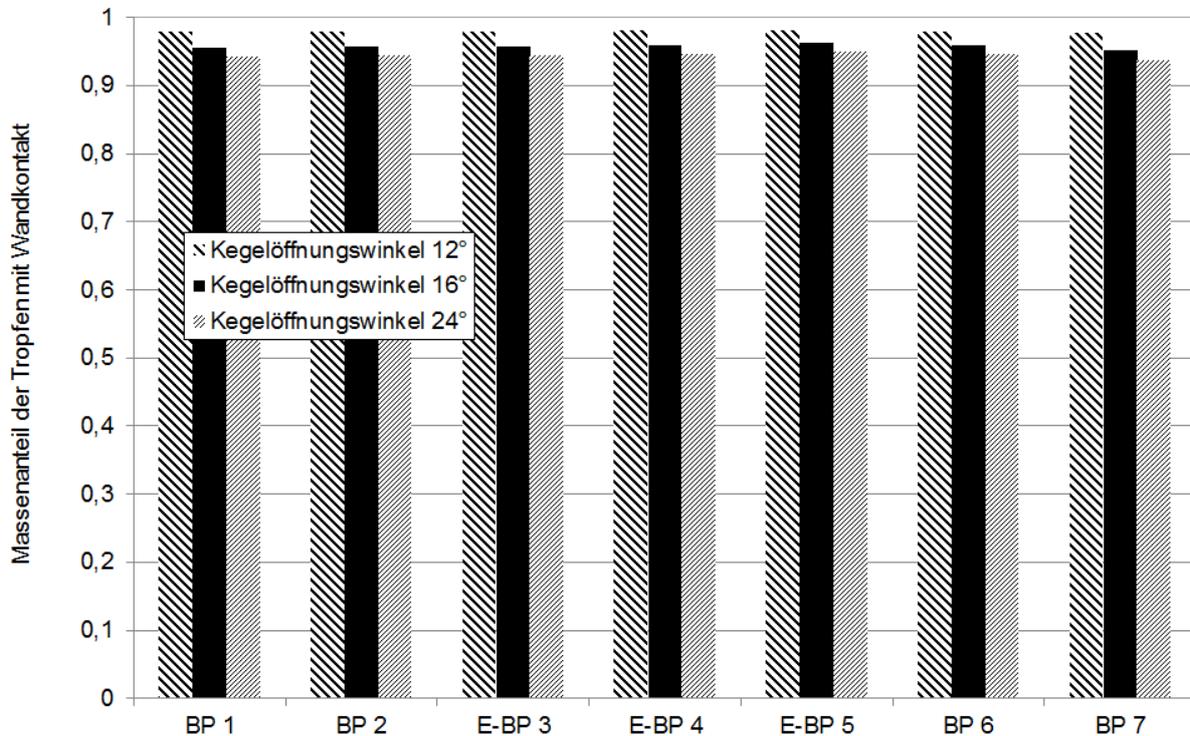


Abbildung 76: Massenanteil der HWL mit Wandkontakt für den Injektorenvergleich

Ausgehend von der auf maximalen Wandkontakt hin optimierten Einspritzposition zeigt der Injektor mit einem Kegelöffnungswinkel von 12° bei der Variation des Kegelöffnungswinkels den meisten Wandkontakt. Die Ursache dafür liegt einerseits in der geringeren Geschwindigkeit in axialer Richtung durch den reduzierten Kegelwinkel, andererseits aber auch in einer Tropfengrößenverteilung mit einem höheren Anteil an größeren Tropfen.

6.3 Variation des Einspritzdrucks

Im nächsten Schritt wird für die wandnormale Einbauposition und den Injektor mit einem Kegelöffnungswinkel von 12° eine Variation des Einspritzdrucks durchgeführt. Mit dem Einspritzdruck kommt es neben einer Veränderung der Austrittsgeschwindigkeit auch zu einer Veränderung der Tropfengrößenverteilung. Abbildung 77 zeigt vergleichend die diesbezüglichen Resultate.

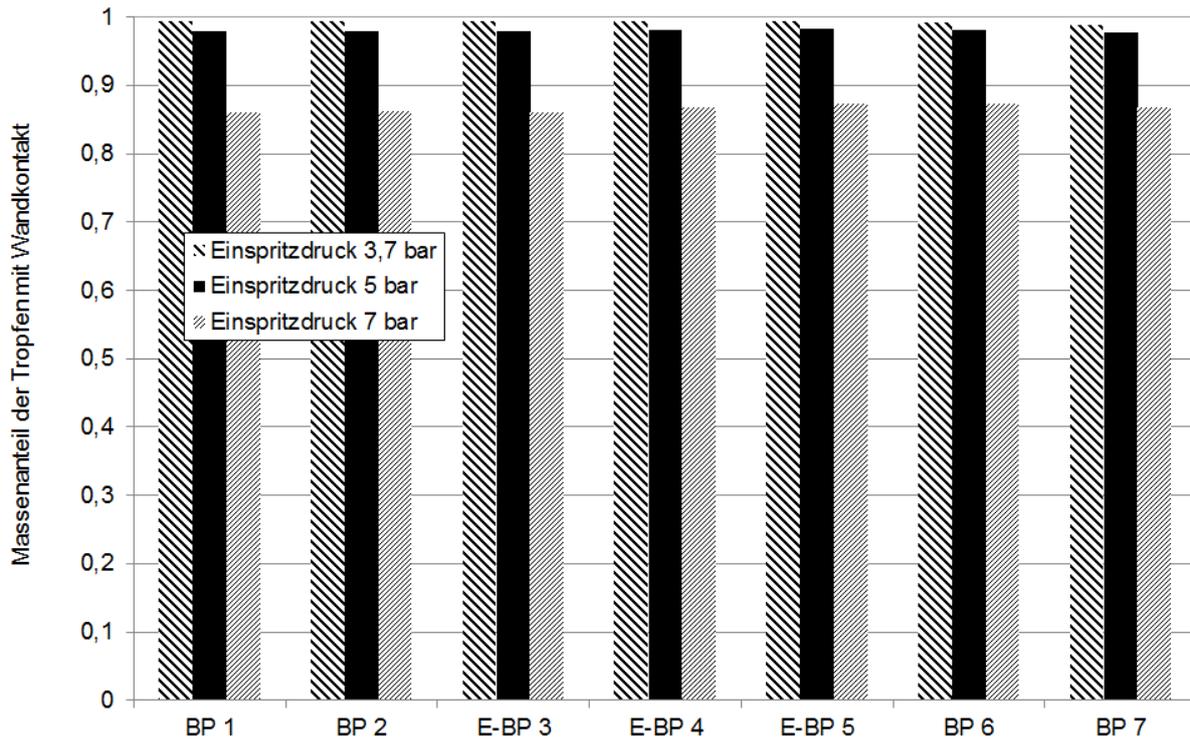


Abbildung 77: Massenanteil der HWL mit Wandkontakt für die Variation des Einspritzdrucks für den Injektor mit einem Kegelöffnungswinkel von 12°

Die miteinhergehende Verschiebung des Tropfenspektrums hin zu kleineren Größen bei steigendem Einspritzdruck überlagert sich mit dem Einfluss der höheren Austrittsgeschwindigkeit. Obwohl bei einem Einspritzdruck von 7 bar die Austrittsgeschwindigkeit sehr groß ist und auch viele kleine Tropfen das Abgas durchdringen, ist deren absoluter Anteil an der gesamten Tropfenmasse so klein, dass es zu einer Überkompensation kommt. Im Sinne eines maximierten Wandkontaktes ist daher ein geringer Einspritzdruck vorteilhaft.

6.4 Fazit der Optimierung

Mithilfe der Variantenrechnung kann gezeigt werden, dass durch eine Anpassung der Einbauposition, des Kegelwinkels des Injektors und des Einspritzdrucks der Anteil der eingedüsten HWL der das Abgas durchdringt und die gegenüberliegende Rohrwand erreicht, markant gesteigert werden konnte. Insbesondere durch den wandnormalen Einbau des Injektors kann die Tropfenabdrift speziell in Betriebspunkten mit hohen Gasgeschwindigkeiten deutlich reduziert werden.

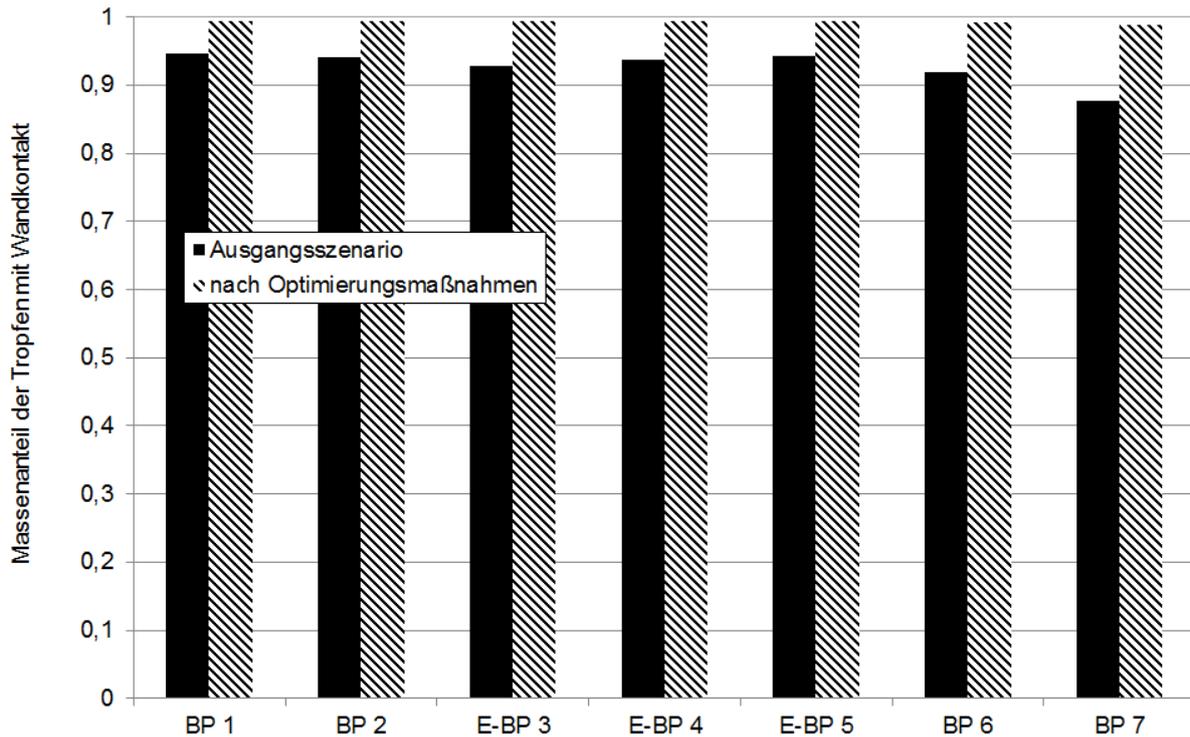


Abbildung 78: Vergleich der Ausgangssituation und der Konfiguration für maximalen Wandkontakt

Abbildung 78 zeigt zusammenfassend eine Gegenüberstellung der Situation vor und nach der Optimierung mit dem Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modell. Neben der Steigerung des Wandkontakts ist auch deutlich zu erkennen, dass der Anteil an HWL der die Rohrwand erreicht in allen betrachteten Betriebspunkten ähnlich hoch ist, was eine mögliche Auslegung für den Fahrzeugeinsatz deutlich vereinfachen würde.

Im Rahmen der Optimierung konnte gezeigt werden, dass verstärkter Wandkontakt zu wesentlichen Vorteilen bei der Harnstoffzersetzung führt. Darüber hinaus konnte eine Konfiguration der Mischstrecke bzw. Dosierstelle ausgearbeitet werden, die in allen untersuchten Betriebspunkten zu diesem verstärkten Wandkontakt führt.

7 Zusammenfassung

Anhand einer vereinfachten Mischstrecke mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeitsverteilung wurde in experimentellen und numerischen Untersuchungen die Aufbereitung des Reduktionsmittels Ammoniak aus wässriger Harnstoff-Wasser-Lösung untersucht. Die sowohl experimentell, als auch durch Simulationsrechnung untersuchte Mischstrecke wurde dabei bewusst so einfach wie möglich gehalten, um die grundlegend auftretenden Effekte und Wechselwirkungen beobachten und beschreiben zu können. Im Mittelpunkt dieser Betrachtungen standen die Wechselwirkungen zwischen dem Abgas und den eingedüsten HWL-Tropfen, die Wechselwirkung zwischen der Rohrwand und dem Teil der HWL-Tropfen, die das Abgas durchdringen, und die Umstände die zur Ausbildung eines Wandfilms führen.

Eingangs der Untersuchungen konnten mittels Laserbeugung und Hochgeschwindigkeits-Kameratechnik die Randbedingungen der HWL-Einspritzung geklärt werden. Im Rahmen dieser Erhebung wurden die verwendeten Injektoren auf deren Strahlbild, Strahlausbreitung und Austrittsgeschwindigkeit untersucht.

Anhand dieser Erkenntnisse wurde ein numerisches Reduktionsmittel/Abgas-Interaktions-Modell erstellt, das die Trajektorien von Tropfenklassen in einem Abgasstrom darstellen kann. Im Gegensatz zu vielen bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten bzw. veröffentlichten Lösungsansätzen wurden ein Tropfenverdampfungsmodell und ein reaktionskinetischer Ansatz für die thermische Harnstoffzersetzung implementiert. Durchgeführte Voruntersuchungen an einem stationär umströmten, bzw. an einem auf einer heißen Oberfläche aufliegenden Tropfen zeigten eine scharfe Abgrenzung der angenähert isothermen Verdunstung von Wasser aus einem HWL-Tropfen und der danach folgenden thermischen Zersetzung bei ansteigender Tropfentemperatur. Für einen sich im Abgas frei bewegenden Tropfen konnte gezeigt werden, dass der durch Verdunstung aber auch durch thermische Zersetzung induzierte Masseverlust eine signifikante Änderung der Tropfenflugbahn gegenüber einem Tropfen bzw. Partikel konstanter Masse bewirkt, bzw. dass auch die Stoffdaten von reinem Wasser zu starken Ungenauigkeiten führen.

Die Anwendung des Modells auf die vereinfachte Mischstrecke zeigt, dass nur ein sehr kleiner Teil der eingedüsten HWL tatsächlich dem Abgasstrom folgt, und von diesem wieder nur ein Bruchteil tatsächlich thermolytisch reagiert. Für Tropfen belie-

biger Größe kann vorhergesagt werden, wie die aktuelle Zusammensetzung und Größe des Tropfens am Ende der Mischstrecke bzw. am Eintritt in den SCR-Katalysator ist. Für den betrachteten Teil des Abgasstrangs konnte daher der Schluss gezogen werden, dass die HWL entweder den Abgasstrom durchdringt und die gegenüberliegende Rohrwand trifft, oder flüssige Tropfen reinen Harnstoffs bzw. noch HWL-Tropfen den Katalysatoreintritt erreichen.

Durch das beschriebene Modell konnten auch die Größen bestimmt werden, die für die Art und Weise des Wandkontakts verantwortlich sind. Für den Moment des Tropfenaufpralls können mit dem Modell die Tropfenmasse, der Durchmesser und die Normalgeschwindigkeit berechnet, und prädiktive Aussagen zur Reduktionsmittel/Wand-Interaktion getroffen werden. Die Aussagekraft des Modells wurde in einer Validierung überprüft. Dazu wurde mittels Laserbeugung das Sekundärspektrum nach Wandkontakt (Post Impingement) aufgezeichnet und anschließend mit dem Tropfenspektrum der Tropfen abgeglichen, die dem Abgasstrom folgen. Dieser Vergleich führte zu einer guten Übereinstimmung und bekräftigt damit die Aussagekraft des Modells.

Mithilfe der durchgeführten Berechnungen konnten alle untersuchten Betriebspunkte einem theoretischen Wechselwirkungs-Regime zugeordnet und mittels experimenteller Untersuchungen bestätigt werden. Für Betriebspunkte unter einem kritischen Temperaturverhältnis ist eine Benetzung, bzw. in weiterer Folge eine Wandfilmbildung beobachtbar mit einer entsprechend hohen Wärmestromdichte. Bei Betriebspunkten die zu einer Wandtemperatur über dem kritischen Temperaturverhältnis führen, verringerte sich die Wärmestromdichte drastisch, was auf ein Abprallen des Tropfens (Rebound-Regime) bzw. ein thermisch induziertes Aufbrechen (Break up-Regime) zurückzuführen ist. Für einen Betriebspunkt konnte eine Transition vom Rebound- in das Deposition-Regime beobachtet und mithilfe der Einteilung in verschiedene Bereiche des Wärmeübergangs nach Nukiyama begründet werden.

Die beobachteten Wechselwirkungen an der Rohrwand der Mischstrecke und der auftreffenden HWL konnten in gleicher Art und Weise auch an einem Mischelement gezeigt werden, das in einen Abgasstrang integriert war.

Neben den Untersuchungen der thermischen Wechselwirkungen während des Wandkontaktes konnte mithilfe von optischen Zugängen die Wandfilmbildung

und -bewegung visualisiert werden. Bei Betriebspunkten mit einer geringen Über-temperatur ist eine deutliche Wandfilmbildung und im weiteren Verlauf auch eine Bewegung mit dem Abgas bzw. zum Rohrboden hin zu beobachten. Mit steigender Abgastemperatur wird die Ausprägung des Wandfilms geringer, und auch eine Bewegung ist nicht mehr wahrnehmbar.

Thermografische Aufnahmen des Wandfilms zeigen die geringsten Temperaturen im Bereich der primären Auftreffpunkte der drei Injektorstrahlen. Diese starke Abkühlung ist auf eine spontan ablaufende Verdampfung des Wassers aus der HWL zurückzuführen. Im Zuge einer genauen Abklärung wurden der Mischstrecke Proben des Wandfilms entnommen und auf deren Zusammensetzung hin analysiert. Die Ergebnisse bestätigen die thermografischen Untersuchungen insofern, als der Wandfilm aus einer nahezu reinen Harnstoff-Schmelze besteht.

Die thermische Zersetzung des Wandfilms wurde mittels FT-IR untersucht. Bei geringen Abgastemperaturen konnte ein relativ träges Auf- und Abbauverhalten des Wandfilms bzw. der Ammoniakkonzentrationen nachgewiesen werden. Der ausgebildete Wandfilm übernimmt zumindest bei geringen Temperaturen die Funktion eines Reduktionsmittelspeichers. Bei höheren Temperaturen ist kein derartiges Verhalten zu beobachten, da es aufgrund des überkritischen Temperaturverhältnisses zu keiner Ausbildung eines Wandfilms kommt.

Die Untersuchungen der Ammoniakbildung aus dem Wandfilm erfolgten hochdynamisch durch FT-IR-Messungen am Ende der Mischstrecke. Das Vorliegen von identischen Konzentrationen von Ammoniak und Isocyanensäure deutet darauf hin, dass lediglich die thermische Zersetzung von Harnstoff für die Bereitstellung von Ammoniak vor dem SCR-Katalysator relevant ist. Die Hydrolyse der Isocyanensäure findet zu einem späteren Zeitpunkt, höchstwahrscheinlich im Inneren des SCR-Katalysators statt.

Experimentelle Untersuchungen zum Ablagerungsverhalten an einem Heißgasprüfstand zeigten bei extrem hohen Dosiermengen und daraus resultierender sehr großer Wandabkühlung festförmige Nebenprodukte. Durch eine nachfolgende Analyse mittels Kernspin konnte der Feststoff als Cyanursäure identifiziert werden.

Für die Ammoniakaufbereitung aus HWL lässt sich zusammenfassend festhalten, dass am Katalysatoreintritt neben dem gewünschten Reduktionsmittel auch HWL-Tropfen, HS-Schmelze-Tropfen und gasförmige Isocyanensäure auftreten, die den Umsatzgrad des SCR-Katalysators negativ beeinflussen können.

Die abschließend durchgeführte Potenzialanalyse von Verbesserungsmaßnahmen hat die Absicht, die eingedüste HWL gezielt einem Wandkontakt zuzuführen, um zu verhindern, dass Tropfen, egal ob HWL oder geschmolzener HS, die Katalysatoroberfläche erreichen. Die durchgeführte Variationsrechnung berücksichtigt verschiedene Einbaupositionen und verschiedene Kegelöffnungswinkel des Injektors, und variierende Austrittsgeschwindigkeiten und Tropfengrößenverteilung bei einer Variation des Einspritzdrucks. Das Ergebnis dieser Variantenrechnung ist eine Konfiguration, die zu einem Wandkontakt von über 99 Gew.-% des gesamten eingedüsten HWL-Massenstroms im Gegensatz von 87,5 Gew.-% im Ausgangszustand führt.

Eine derartige Konfiguration bietet weiters den Vorteil, dass ein geringerer Platzbedarf erforderlich ist, da die Ammoniakaufbereitung aus dem Wandfilm nahe der Einspritzung erfolgt und keine langen Mischstrecken mehr erforderlich sind.

Zusammenfassend konnten die verschiedenen Teilprozesse der Ammoniakaufbereitung aus HWL untersucht, verstanden und über weite Bereiche auch modelliert werden und Verbesserungen erarbeitet werden.

8 Ausblick

Für viele Applikationen kommt es immer wieder zu kontroversen Diskussionen über die Sinnhaftigkeit und den Aufwand bzw. Nutzen eines dem SCR-Katalysator vorgeschalteten Hydrolyse-Katalysators. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Hydrolyse von Isocyanensäure sehr langsam und wahrscheinlich erst im SCR-Katalysator stattfindet, sondern auch die vorgelagerten Aufbereitungsprozesse nur teilweise abgeschlossen sind. Eine weitere Fragestellung in diesem Zusammenhang wäre beispielsweise der Einfluss von HWL- bzw. geschmolzener HS-Tropfen auf die Aktivität des SCR-Katalysators.

Zukünftige Katalysatortechnologien werden, sofern das Konzept des maximierten Wandkontaktes ausgenutzt wird, die Fähigkeit besitzen müssen, überschüssigen Ammoniak aus dem Wandfilm temporär einspeichern zu können.

Interessante Fragestellungen zum Thema HWL-Einbringung bergen auch jüngste Bestrebungen im Nutzfahrzeugbereich. Diese bislang mit druckluftunterstützten Dosiermodulen arbeitenden Systeme werden sukzessive durch elektrische Dosiermodule ersetzt. Diese Umstellung erfordert eine Anpassung der gesamten Dosierung und der Mischstrecke an größere Tropfengrößenverteilungen.

Die Gleichverteilung des Reduktionsmittels am Eintritt in den SCR-Katalysator ist ebenfalls eine viel diskutierte Fragestellung, die mit den Erkenntnissen aus dieser Arbeit ebenfalls neue Fragen aufwirft. Eine konsequente Umsetzung des Wandkontaktes mit HWL kann durch die durch Gravitation verursachte Wandfilmbewegung hin zum Rohrboden zu einer Verbesserung der Gleichverteilung führen.

Für Einrichtungen, die der Vermischung mit dem Abgas, bzw. als Oberfläche für den Wandfilm dienen, konnten aus den Untersuchungen Wärmebilanzen abgeleitet werden. Diese Bilanzierungen an einzelnen Volumenelementen könnten numerisch mittels CFD-Simulation erfolgen und eine Optimierung des Wärmehaushaltes von Mischreinrichtungen zulassen.

9 Literatur

- [1] Statistik Austria, „Statistik der Kraftfahrzeuge,“ 2009.
- [2] M. Weißbäck, „Erfüllung zukünftiger Emissionsanforderungen für Diesel SUV's,“ Forschungsgesellschaft Kraftfahrwesen mbH Aachen, 15. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Tagungsband Nr. 1506, 2006.
- [3] G. Merker, Verbrennungsmotoren, Wiesbaden: B. G. Teubner, ISBN-10 3-8351-0080-7, 2006.
- [4] T. Körfler, T. Schnorbus, M. Kalenborn, A. Kolbeck, G. Bourgoïn und E. Raimondi, „Ganzheitliches dieselmotorisches Konzept zur Erfüllung niedrigster CO₂-Emissionen,“ Forschungsgesellschaft Kraftfahrwesen mbH Aachen, 19. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Tagungsband Nr. 1910, 2010.
- [5] C. Enderle, H. Breitbach, M. Paule und B. Keppeler, „Selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff - Der effektive Weg zur Stickoxidminimierung am PKW-Dieselmotor,“ 26. Internationales Wiener Motorensymposium, VDI Fortschrittsbericht, Reihe 12, Nr. 595 2005.
- [6] „Richtlinie 91/441/EWG des Rates vom 26. Juni 1991 zur Änderung der Richtlinie 70/220/EWG zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Emissionen von Kraftfahrzeugen,“ 1991.
- [7] „Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission zur Durchführung und Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen,“ 2008.
- [8] U. Göbel, „Diesel NO_x-Abgasnachbehandlungssysteme für Nordamerika,“ 29. Internationales Wiener Motorensymposium, VDI Fortschrittsbericht, Reihe 12, Nr. 672, 2008.
- [9] S. Fischer, Simulation of the Urea-Water-Solution Preparation and Ammonia-Homogenization with a Validated CFD-Model, Dissertation an der TU Wien, 2012.
- [10] E. Jacob, „Perspektiven der mobilen SCR-Technologie,“ Forschungsgesell-

-
- schaft Kraftfahrwesen mbH Aachen, 15. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Tagungsband Nr. 1506, 2006.
- [11] S. Kureti, „Stickoxidreduktion im Abgas von Dieselmotoren unter Verwendung eines eisenbasierten SCR-Katalysators,“ in US-Patent 7.662.744, 2010.
- [12] W. Müller, „Innovative Abgasnachbehandlungskonzepte mit NO_x-Speicherkatalysatoren für die strahlgeführte Benzindirekteinspritzung,“ 27. Internationales Wiener Motoren-symposium, VDI-Fortschritt-Bericht, Reihe 12, Nr. 622, 2006.
- [13] H. Breitbach und C. Schön, Potenziale und Grenzen der Abgasnachbehandlung durch NO_x Speicherkatalysatoren, 14. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik: Forschungsgesellschaft Kraftfahrwesen mbH Aachen, Tagungsband Nr. 1405, 2005.
- [14] R. Kaiser und K. Rusch, Auslegung von SCR-Systemen zur Stickoxidreduktion bei Dieselmotoren, Motortechnische Zeitschrift 12/2007 Seite 1062-1070: Springer Fachmedien, Wiesbaden, 2007.
- [15] K. Althöfer, R. Brück, W. Müller und V. Ulmet, „Innovative maßgeschneiderte Katalysatorträgerkonzepte für leichte und schwere Nutzfahrzeuge,“ Lehrstuhl für Verbrennungsmotoren, Fachtagung 3rd Emission Control Conference, Technische Universität Dresden, 2006.
- [16] M. Koebel, G. Madia, F. Raimondi und A. Wokaun, „Enhanced reoxidation of Vanadia by NO₂ in the fast SCR Reaction,“ Journal of Catalysis 209, 2002.
- [17] D. Lee, I. Köhler, E. Grobler, F. Rohrer, R. Sausen, L. Gallardo-Klenner, J. Olivier, F. Dentener und A. Bouwman, „Estimation of Global NO_x emissions and their uncertainties,“ Elsevier Ltd., Atmospheric Environment, Vol. 31, 1997.
- [18] K. Räuchle, „Untersuchungen an nickelhaltigen ZSM-5-Zeolithkatalysatoren zur simultanen Stickoxidreduktion mit Propen,“ <http://d-nb.info/979194512/34>, Zugriff am 18.10.2013, Dissertation an der Universität Dresden, 2005.
- [19] A. Stern, H. Wohlers, R. Boubel und W. Lowry, „Fundamentals of Air Pollution,“ Academic Press New York, ISBN 978-0-12-373615-4, 1973.
- [20] „Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften vom 23.10.2001, Richtlinie

- 2001/81/EG über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe," Das Europäische Parlament und der Rat, 2001.
- [21] J. Zeldovich, „The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosion," Acta Pysicchimica USSR., Vol. 21 Nr. 4, Seite 577 und 628, 1946.
- [22] P. W. Atkins, „Physikalische Chemie," Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 978-3-527-31546-8, 2001.
- [23] G. Lavoie, J. Heywood und L. Keck, „Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion engines," Taylor & Francis, Combustion Science and Technologies, Vol. 1, 1970.
- [24] J. Kolar, „Stickstoffoxide und Luftreinhaltung," Springer Verlag, Berlin, ISBN 978-3-540-50935-6, 1990.
- [25] J. Warnatz, U. Maas und R. Dibble, „Verbrennung," Springer Verlag, 2. Auflage, Berlin, ISBN 978-3-540-61546-0, 1997.
- [26] B. Harder, Einführung in die physikalische Chemie, Naturwissenschaft und Technik Band 1: Spektrum Akademischer Verlag, ISBN 978-3894320218, 1990.
- [27] P. Mattes, W. Remmels und H. Sudmanns, „Untersuchungen zur Abgasrückführung am Hochleistungsdieselmotor," Springer Fachmedien Wiesbaden, Motortechnische Zeitschrift, Ausgabe 04/1999, Seite 234-243, 1999.
- [28] A. Funk, „Untersuchung des SNR-Verfahrens am Dieselmotor," Dissertation an der Universität Hannover, 2001.
- [29] J. Heywood, „Internal Combustion Engine," Mac Graw Hill, 1989.
- [30] R. Bulach, „Bildung und Zerfall von Distickstoffmonoxid bei der motorischen Verbrennung," Dissertation an der Universität Stuttgart, 2001.
- [31] S. Hausberger, „N₂O aus mobilen Quellen," ACCC-Workshop: N₂O und das Kyoto-Ziel, 2008.
- [32] A. Gifhorn und R. Meyer-Pitroff, „Einfluß abgasspezifischer Parameter auf die N₂O-Bildung am Pd/Rh-Katalysator," MTZ 59, 1998.
- [33] R. Burch, P. Millington und A. Walker, „1994," Applied Catalysis B, Environmental, vol 4.
- [34] C. Walz, „NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluß des NO₂-Anteils," Dissertation an der Universität Karlsruhe, 2000.

-
- [35] T. Maunula, R. Lylykangas, A. Lievonen und M. Harkonen, „NO_x reduction by Urea in the Presence of NO₂ on Metal Substrated SCR Catalysts for Heavy-Duty Vehicles,“ SAE 2003-01-1863, 2003.
- [36] F. Schüth, „Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie - Heterogene Katalyse,“ Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006.
- [37] P. Atkins und L. Jones, „Chemie - einfach alles,“ 2. Auflage, Wiley-VCH, ISBN 3-527-31579-9, 2006.
- [38] H. D. Baehr und K. Stephan, „Wärme- und Stoffübergang,“ Springer Verlag, 2. Auflage, 1996.
- [39] G. P. Merker und C. Eiglmeier, „Fluid- und Wärmetransport / Wärmeübertragung,“ B. G. Teubner, 1999.
- [40] C. Lambert und R. Hammerle, „Technical Advantages of Urea SCR for Light-Duty and Heavy-Duty Diesel Vehicle Applications,“ SAE 2004-01-1292, 2004.
- [41] P. Tennison, M. Levin und C. Lambert, „NO_x Control Development with Urea SCR on a Diesel Passenger Car,“ SAE 2004-01-1291, 2004.
- [42] W. Müller, H. Ölschlegel, A. Schäfer, N. Hakim und K. Binder, „Selective Catalytic Reduction - Europes NO_x Reduction Technology,“ SAE 2003-01-2304, 2003.
- [43] M. Khair und D. McKinnon, „Performance Evaluation of Advanced Emission Control Technologies for Diesel Heavy Duty Engines,“ SAE 1999-01-3564, 1999.
- [44] A. Lacroix, „Untersuchung eines Harnstoff-SCR-Systems zur Stickoxidminderung im Diesel-PKW Praxiseinsatz,“ Dissertation an der Technischen Universität Kaiserslautern, 2005.
- [45] Deutsches Institut für Normung e. V., „AdBlue Specifications,“ DIN 70070, 2005.
- [46] F. Birkhold, „Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden in Kraftfahrzeugen: Untersuchung der Einspritzung von Harnstoff-Wasserlösung,“ Dissertation an der Universität Stuttgart, 2007.
- [47] L. Alemany, „Characterization and Composition of Commercial V₂O₅, WO₃ and TiO₂ SCR Catalysts,“ Elsevier, Application of Catalysts B, Environmental 10/4, Seite 299-311, 1996.

-
- [48] H. Bosch und F. Janssen, „Catalytic Converters - Preface,“ Elsevier, Catalysis Today, Volume 2 Issue 4, 1988.
- [49] G. Hühwohl, W. Frank und B. Maurer, „Selektive katalytische Reduktion im Serieneinsatz für Nutzfahrzeuge: Ein Meilenstein in der Abgasreinigungstechnologie,“ 14. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, 2005.
- [50] C. Odenbrand, S. Lundin und L. Andersson, „Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides - The Reduction of NO,“ Application of Catalysts 18, 1985.
- [51] E. Jacob, G. Emerling, A. Döring, U. Graf, M. Harris, J. van der Tillaart und B. Hupfeld, „Reduction of NO_x from HD Diesel Engines with Urea SCR Compact System,“ 19. Internationales Wiener Motorensymposium, 1998.
- [52] P. Millington und R. Burch, „Selective Reduction of NO_x by Hydrocarbons in Excess Oxygen by Alumina and Silica-supported Catalysts,“ Catalysis Today vol. 29, 1998.
- [53] W. Müller, D. Heilig, S. Meyer und G. Porten, „NO_x Reduction in Diesel Exhaust by Urea SCR at Low Temperatures,“ MTZ 62, 2001.
- [54] S. Calvo-Zueco, J. Halbei, F. Neumann, J. Oesterle, J. Rudelt und H. Többe, Harnstoff-SCR-Systeme im Fokus, Neue Herausforderungen bei der Entwicklung von Abgasanlagen, Motortechnische Zeitschrift 09/2007.
- [55] F. Birkhold, U. Meingast, P. Wassermann und O. Deutschmann, Modeling and Simulation of the Injection of Urea-Water-Solution for Automotive SCR-DeNO_x-Systems, Applied Catalysis B: Environmental, 70, 2007.
- [56] R. Maxey und J. Riley, Equation of Motion for a Small Rigid Sphere in a Monuniform Flow, Physics of Fluids, 26: American Institute of Physics, ISSN 0031-9171, 1983.
- [57] L. Schiller und A. Naumann, Über die grundlegenden Berechnungen bei der Schwerkraftaufbereitung, Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure, 77/318-320.
- [58] S. Fischer, AdBlue-Aufbereitung vor dem SCR-Katalysator, Entwicklung und Validierung eines 3D-Simulationsmodells, Vortrag zum Forschungsprojekt am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik der TU Wien, 30.6.2009.
- [59] J. Grünwald, Verbesserung der Reduktionsmitteldispersion und -verdunstung in

- SCR-Abasanlagen, Dissertation an der TU München, 2007.
- [60] C.-O. Schmalzing, Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Strahlaufbreitungs- und Verdampfungsverhalten aktueller Diesel-Einspritzsysteme, Dissertation an der Universität Stuttgart, 2001.
- [61] S. Steinbach, Einfluss der Transportvorgänge auf die Effizienz von Harnstoffkatalysatoren in SCR-Abgasanlagen, Dissertation an der Technischen Universität München, 2007.
- [62] G. Godsave, Studies of Combustion of Drops in a Fuel Spray: The Burning of Single Drops of Fuel, Fourth Symposium on Combustion, Baltimore, 1953.
- [63] D. Spalding, The Combustion of Liquid Fuels, Fourth Symposium on Combustion, Baltimore: Williams and Wilkins, 1953.
- [64] G. Wozniak, Zerstäubungstechnik, ISBN 3-540-41170-4: Springer, 2003.
- [65] H. Schlichting und H. Gersten, Grenzschichttheorie, Berlin, Heidelberg: Springer, 2006.
- [66] W. Ranz und W. Marshall, Evaporation from Drops, Chem. Eng. Prog., Vol. 48, 1952.
- [67] V. Ebrahimian, A. Nicolle und Chawki Habchi, Detailed Modeling of the Evaporation and Thermal Decomposition of Urea-Water-Solution in SCR Systems, AIChE Journal, Volume 58, Issue 7, 2012.
- [68] Schirmer, R., Diffusionszahl von Wasserdampf-Luftgemischen und die Verdampfungsgeschwindigkeit, VDI-Beilage, Verfahrenstechnik, Nr. 6/1938, 1938.
- [69] Deutsche Chemie Gesellschaft (Herausgeber), Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band C, D, 1. Verlag Chemie, 1971.
- [70] M. Kleemann, M. Elsener, M. Koebel und A. Wokaun, Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts, Ind. eng. Chem. Res., 39/4120, 2000.
- [71] M. Koebel, M. Elsener und M. Kleemann, Urea-SCR: a Promising Technique to Reduce NO_x Emissions from Automotive Diesel Engines, Catalysis Today 59, 2000.
- [72] F. Buchholz, Einsatz von festem Harnstoff als Reduktionsmittel für die NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren, Dissertation an der Universität Karlsruhe (TH), 2000.

-
- [73] L. Gmelin, „Gmelins Handbuch für anorganische Chemie,“ Band C D1, 1987.
- [74] B. Maurer, E. Jacob und W. Weisweiler, Modellgasuntersuchungen mit NH_3 und Harnstoff als Reduktionsmittel für die katalytische NO_x -Reduktion, Motortechnische Zeitschrift, 60/398-405, 1999.
- [75] S. Yim, Decomposition of Urea into NH_3 for the SCR-Process, Industrial & Engineering Chemistry Research: American Chemical Society, Volume 43, Page 4856-4863, 2004.
- [76] J. C. Wurzenberger und R. Wanker, Multi-Scale SCR Modelimg, 1D Kinetic Analysis and 3D Systems Simulation, SAE 2005-01-0948, 2005.
- [77] T. Schütte, Ablagerungs- und Alterungsverhalten wässriger Harnstofflösung bei selektiver katalytischer Reduktion von Stickoxidemissionen, Dissertation an der Leuphana Universität Lüneburg, 2010.
- [78] A. Herr, Thermische Zersetzung von Festharnstoff für mobile SCR-Katalysatoranwendungen, Dissertation an der Technischen Universität Kaiserslautern, 2004.
- [79] K. Hackl, Untersuchungen über ökologisch vorteilhafte Möglichkeiten der Gewinnung von Isocyanaten durch Zersetzung von Harnstoffen, Dissertation an der Johannes Kepler Universität Linz, 1991.
- [80] JANAF, Thermochemical Tables, Journal of Physical Chemistry, Vol. 14, 1985.
- [81] M. Koebel, NO_x -Reduction in Diesel Exhaust Gas with Urea and Selective Catalytic Reduction, Combustion Science and Technology: 121, 85f, 1996.
- [82] M. Koebel und E. O. Strutz, Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects, Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 2093ff.
- [83] P. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, E. Dietz, B. Anspach und J. Brauer, Study of the Thermal Decomposition (pyrolysis) Reaction and Importance to Cyanuric Acid Production, American Laboratory, Nr. 31, 1999.
- [84] L. Stradella und M. Argentero, A study of the Thermal Decomposition of Urea, of Related Compounds and Thio-Urea using DSC and TG-EGA, Thermochimica Acta, 219, 1993.
- [85] A. Schmidt, Verfahrenstechnische Probleme bei der Herstellung von Melamin

-
- aus Harnstoff bei Atmosphärendruck, Österreichische Chemiker-Zeitung, 1967.
- [86] M. Koebel, Determination of Urea and its Thermal Decomposition Products by High Performance Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography*: 689, 164f, 1995.
- [87] H. L. Fang und H. F. DaCosta, Urea Thermolysis and NO_x Reduction with and without SCR Catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 46, 2003.
- [88] C. Bai und Gosman A., Mathematical Modeling of Wall Films Formed by Impinging Sprays, SAE 960626, 1996.
- [89] C. Mundo, M. Sommerfeld und C. Tropea, On the Modeling of Liquid Sprays Impinging on Surfaces, *Atomization and Sprays* 8/625-652, 2008.
- [90] D. Kuhnke, Spray/Wall-Interaction Modelling by Dimensionless Data Analysis, Dissertation, Fachbereich Mathematik, Universität Darmstadt, 2004.
- [91] F. Incropera und D. De Witt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Wiley and Sons, 5. Auflage, ISBN 0-0471-38650-2, 2002.
- [92] S. Toda, A Study of Mist Cooling-Thermal Behaviours of Liquid Films Formed from Mist Drops on a Heated Surface at High Temperature and High Heat Fluxes, Technology Reports, Tohoku University, Japan, 1971.
- [93] S. Toda, A Study of Mist Cooling (2nd Report: Theory of Mist Cooling and its Fundamental Experiments), Tohoku University, Japan, 1974.
- [94] M. Nacheva und J. Schmidt, Micro Modelling of the Spray Cooling of Hot Metal Surfaces above the Leidenfrost Temperature, In Proc. ICLASS-2006, Kyoto, Japan, 2006.
- [95] N. Wruck, Transientes Sieden von Tropfen beim Wandaufprall, Dissertation an der RWTH Aachen, 1998.
- [96] J. Hirschfelder, C. Curtiss und R. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York: Wiley, ISBN 0471400653, 1954.
- [97] W. Sutherland, The Viscosity of Gases and Molecular Force, *Philosophical Magazine*, 1893.
- [98] M. Hermann, *Numerik gewöhnlicher Differentialgleichungen, Anfangs- und Randwertprobleme*, München und Wien: Oldenbourg Verlag, ISBN 3-486-27606-9, 2004.

- [99] J. Hagen, Chemiereaktoren, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, ISBN 3-527-30827-X, 2004.
- [100] M. Stieß, Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, ISBN 978-3-540-32551-2, 2009.
- [101] P. Rosin und E. Rammler, The Laws Governing the Fineness of Powdered Coal, Journal of the Institute of Fuel 7, 1933.
- [102] B. Geringer, S. Fischer, P. Hofmann, T. Lauer, L. Möltner, B. Schneeweiss und P. Teiner, „Neue Ansätze und Entwicklungsmethoden zur Minimierung der NO_x-Emissionen von Dieselmotoren,“ Verein Deutscher Ingenieure, 31. Internationales Wiener Motorensymposium, VDI-Fortschrittsbericht, Reihe 12, Nr. 716, 2010.
- [103] M. Schwarzenberg, Untersuchung von Spraykonzepten zur Dosierung von Harnstoff-Wasser-Lösung beim Einsatz eines SCR-Verfahrens, Diplomarbeit an der RWTH Aachen, 2005.
- [104] A. Krichevsky, Gemlins Handbuch für anorganische Chemie, Band C, D1, Berlin: Verlag Chemie, ISBN 978-3527846108, 1995.
- [105] S. Fischer, Harnstoffaufbereitung in der Mischstrecke eines SCR-Katalysatorsystems, Forschungsbericht des Instituts für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik der Technischen Universität Wien, B09023, 2009.
- [106] D. Scharr, Zeolithhaltige Katalysatoren für die Nachbehandlung von sauerstoffreichem Abgas aus Verbrennungsmotoren, Dissertation an der Universität Stuttgart, 2007.
- [107] S. Altwasser, Engporige Zeolithe: Synthese, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften, Dissertation an der Universität Stuttgart, 2006.
- [108] S. Brandenberger, Selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO mit NH₃ über Fe-ZSM-5: Identifizierung der aktiven Zentren, hydrothermale Desaktivierung und Stabilisierung, Dissertation an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, 2010.

Lebenslauf

Lukas Möltner

geboren am 24.05.1978 in Innsbruck

- 1999 Lehrabschlussprüfung zum Kraftfahrzeugmechaniker und Kraftfahrzeugelektriker
- 2001 Meisterprüfung für Kraftfahrzeugtechnik
- 2003 - 2007 Diplomstudium *Umwelt- und Verfahrenstechnik* am Management Center Innsbruck
- 2005 - 2006 Einjähriges Auslandsstudium *Environmental Engineering* an der University of Southern Denmark, Odense
- 2007 - 2011 Projektassistent und Doktorand am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik der Technische Universität Wien, betreut von Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Bernhard Geringer
- 2010 - 2012 Masterstudium *Nachhaltige Energiesysteme*, Fachhochschulstudiengänge Burgenland
- seit 2011 Hochschullektor am Management Center Innsbruck, Studiengänge *Umwelt-, Verfahrens- und Energietechnik, Biotechnologie, Wirtschaftsingenieurwesen und Maschinenbau / Mechatronik*